RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1911.

P. Blaserna Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del Socio A. Angeli.

Sotto il medesimo titolo il prof. Balbiano ha recentemente pubblicato in questi Rendiconti (1) una Nota diretta principalmente contro un suo vecchio allievo e collaboratore: ma siccome essa riguarda pure la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi, così mi trovo costretto a far seguire alcune brevi considerazioni alla Comunicazione in parola.

Appena letta la prima Memoria (2), a me è sembrato poco probabile la struttura:

$$R.CH_2.CH_2.COH,$$

dove R rappresenta un radicale aromatico, che veniva attribuita ai prodotti di disidratazione dei glicoli:

$$R.CH(OH).CH(OH).CH_3$$

in base al risultato positivo della reazione Angeli-Rimini.

Evidentemente si tratta di una trasposizione pinacolinica, e perciò, conformemente a quanto si deduce dai precedenti risultati cui erano pervenuti

(1) Volume XX (1911), 2° semestre, pag. 245.
(2) Memorie Lincei (1905), pag. 515.

gli altri chimici, i due casi da prendersi in considerazione erano i seguenti, dove il metile figura sempre inalterato:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.(OH) \\ \quad\quad | \\ R.CH.(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ R.CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad\quad | \\ R.CH_2 \end{array}$$

ovvero l'altra [1]:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.(OH) \\ \quad\quad | \\ R.CH.(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HC(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ R.C.CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ \quad | \\ R.C.CH_3 \end{array}$$

Aldeidi di quest'ultima forma, contenenti gli stessi residui aromatici, vennero preparate anche da Bougault [2] e differiscono dai prodotti descritti dal prof. Balbiano.

Non restava quindi che da prendere in esame la forma chetonica:

$$R.CH_2.CO.CH_3$$

ed in tal caso (a meno che non si fosse trattato di un miscuglio di aldeide e chetone) i composti del prof. Balbiano dovevano essere identici con quelli

[1] Come è noto, la trasformazione pinacolinica è anche invertibile; infatti è noto (Hepp, Berliner Berichte (1878), pag. 1439), che

$$\begin{array}{l} -C \\ \quad | \\ \quad CH.CH_2Cl \\ C \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad CH \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad CH \\ \quad\diagup \\ C \end{array}$$

A me sembra che questa reazione corrisponda perfettamente alla interessante trasformazione del pirrolo in derivati della piridina scoperta dal prof. Ciamician; nel primo caso la catena, nel secondo l'anello aumentano di un atomo di carbonio.

Accennerò infine che alcune trasformazioni pinacoliniche e le loro inverse

$$\begin{array}{l} B \\ A.C.D \\ \quad | \\ A.C.D \\ B \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} B \\ A.C.B \\ \quad | \\ A.C.D \\ D \end{array}$$

rammentano, fino ad un certo punto, la cosiddetta inversione di Walden; la differenza sta nel fatto che nel primo caso lo spostamento dei due radicali si compie fra due atomi di carbonio consecutivi, mentre in quella di Walden avviene fra radicali uniti ad uno stesso atomo di carbonio. Anche le trasformazioni pinacoliniche (inverse) vengono effettuate per mezzo di derivati alogenati.

[2] Ann. de Chim. et Phys., ser. VII, 25 (1902), 483.

che l'anno prima vennero preparati da O. Wallach (1) partendo da alcuni nitroderivati di cui io aveva fissata la struttura. E subito mi ha colpito la contradizione che ne risultava: se i composti del prof. Balbiano erano identici ai chetoni di Wallach, non si comprendeva come queste sostanze potessero presentare la reazione Angeli-Rimini per le aldeidi.

In sulle prime pensai che realmente potesse formarsi un miscuglio di chetone e di aldeide, ma poi mi sono preparato il chetone secondo Wallach:

$$(CH_3O).C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$$

ed il prodotto di anidrificazione del glicole dall'anetolo secondo Balbiano, ed ho potuto constatare che le ossime ed i semicarbazoni corrispondenti erano identici. Però, *tanto il chetone di Wallach come il composto di Balbiano non presentavano la reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.*

Ancora nel luglio 1906 ne ho avvertito il prof. Balbiano e contemporaneamente gli ho spedito un campioncino dell'ossima e del semicarbazone preparati secondo Wallach, pregandolo di confrontarli coi derivati da lui ottenuti.

Erano così passati alcuni anni, quando il prof. Balbiano, in seguito a risultati contradditorii cui erano pervenuti alcuni chimici francesi, nello scorso marzo mi scrisse, rammentandomi quanto io gli aveva comunicato nel 1906 e chiedendomi se avessi ancora del chetone di Wallach; non tenendone più a mia disposizione ne ho preparato una piccola quantità e gli ho inviato la corrispondente ossima, da cui egli poi ha messo in libertà il derivato carbonilico. Saggiato con l'acido di Piloty, il prof. Balbiano ebbe positiva la reazione aldeidica, mentre io l'ottenni nuovamente negativa.

Ora, trattandosi dello stesso campione, evidentemente la differenza dei risultati doveva attribuirsi a diverso modo di operare: allora ho ripetuto il saggio, mettendomi più esattamente che mi fosse stato possibile nelle condizioni seguìte dal prof. Balbiano, ed ho potuto ottenere, con scarsissimo rendimento, una piccola quantità di sale di rame che con percloruro di ferro dava la colorazione violetta degli acidi idrossammici. Gran parte del chetone era rimasto inalterato. Allora ho subito compreso che la diversità dei risultati era dovuta all'eccesso di alcali che il prof. Balbiano impiegava. Ma per fare il saggio delle aldeidi io ho prescritto di trattare con potassa, in modo da rendere il liquido *nettamente* alcalino (2) e non fortemente alcalino. In tal modo, la quantità di alcali che si impiega è inferiore alla teorica, giacchè, trattandosi di acidi molto deboli, in seguito ad idrolisi, la reazione alcalina si manifesta molto prima che tutto l'acido sia stato neutralizzato. È ben vero che il prof. Rimini (3) ha impiegato del pari alcali in eccesso, ma egli allora

(1) Liebigs Annalen, 332 (1904), 318.
(2) Angeli, Memorie Lincei (1905), pag. 83.
(3) Gazzetta Chimica, XXXI (1901), vol. II, pag. 84.

aveva lo scopo di trasformare sostanze di natura indubbiamente aldeidica in acidi idrossammici e non di determinare se un dato composto è aldeide o meno. Anche le numerose esperienze fatte in seguito mi hanno dimostrato che bisogna essere molto cauti nell'impiego dell'alcali e che è necessario aggiungere la quantità calcolata di potassa a piccole porzioni per volta (1).

Per questa ragione, nell'eseguire il saggio *qualitativo* è preferibile impiegare il sale sodico dell'acido di Piloty, sostanza molto stabile e che si prepara con tutta facilità secondo le norme date da questo autore (2).

Per spiegare questo risultato si può ammettere, come fa il prof. Balbiano, che per azione dell'alcali si formi un composto isomero dell'acido idrossammico, di natura del tutto diversa, ma che possiede egualmente i principali caratteri che sono proprî di queste ultime sostanze; ovvero si potrebbe anche supporre che dal chetone, per azione degli alcali, possa prendere origine una aldeide isomera, quella di Bougault; ma in questo caso, d'altra parte poco probabile, impiegando il derivato dell'anetolo, per idrolisi dell'acido idrossammico si dovrebbe pervenire all'acido p-metissidratropico.

Accennerò infine ad un'altra possibilità. Siccome io non aveva più del chetone di Wallach a mia disposizione, ho preso in esame un'altra sostanza fatta in modo analogo e più facilmente accessibile, il desossibenzoino:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5 .$$

Anche questo chetone, operando nel solito modo, mi dette *reazione negativa* per le aldeidi; impiegando invece alcali in eccesso, si ebbe piccola quantità di un sale di rame che per trattamento con acido cloridrico diluito mise in libertà *acido benzidrossammico*:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} NOH \\ \diagdown\!\diagup \\ OH \end{matrix} .$$

Operando sempre con eccesso di alcali ho pure ottenuto acido benzidrossammico dal benzoino e dal benzile:

$$C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 .$$

Questi risultati si spiegano subito quando si pensi che desossibenzoino, benzoino e benzile per azione della potassa alcoolica dànno facilmente origine ad aldeide benzoica (3).

(1) Questi Rendiconti, vol. XVIII (1909), 1° sem., pag. 378.
(2) Berliner Berichte, vol. XXIX (1896), 1559.
(3) Confronta anche Meyer-Iacobson, Lehrbuch, vol. II, parte 2ª, pag. 283.

Lo stesso ho osservato col dibenzilchetone:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$$

ed è noto che questa sostanza fornisce aldeide benzoica già quando viene lasciata all'aria ed alla luce.

In questi casi però, anche impiegando un eccesso di alcali, non si può essere tratti in errore, giacchè gli acidi idrossammici che si liberano dai sali di rame, ovvero gli acidi carbossilici che si hanno dalla loro idrolisi contengono un numero di atomi di carbonio inferiore a quello del composto da cui si è partiti.

Ho detto questo non per voler sostenere che la reazione Angeli-Rimini rappresenti qualcosa di infallibile, ma per dimostrare che quando è stata applicata con le dovute cautele, finora non ha mai condotto a risultati dubbî ovvero fallaci.

Zoologia. — *Schemi del ciclo evolutivo di alcune Fillosserine* (*Phylloxerinini*, *Parthenophylloxera ilicis*, *Acanthaphis spinulosa* e *Phylloxera quercus*). Nota del prof. B. Grassi e della dott. Anna Foà.

Zoologia. — *Nuovi studî sulla diffusione spontanea della fillossera*. Nota (27ª) del Socio B. Grassi e del dott. M. Topi.

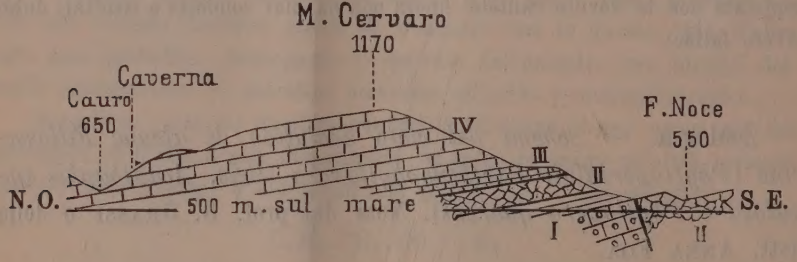
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Paletnologia. — *Caverna con avanzi preistorici presso Lagonegro in Basilicata*. Nota del Corrispondente G. De Lorenzo.

Richiamo con questa Nota l'attenzione degli speleologi e dei paletnologi sopra una caverna ignota ed inesplorata, che si trova al confine tra la provincia di Salerno e quella di Potenza, a mezza via tra Casalbuono e Lagonegro, a circa dieci chilometri di distanza da Lagonegro, e propriamente ad un chilometro a nord del gruppo di casupole detto il Fortino, sulla sponda destra dello Stretto Gauro, a circa quaranta metri sotto il livello della strada rotabile e ad una ventina sul fondo del canale, da cui poi si sviluppa il Vallone Secco. In quel punto i fianchi del vallone sono costituiti dai grossi banchi di calcari a rudiste, che formano le falde nord-ovest e la mole massiccia del monte Cervaro e che, rialzandosi poi verso sud-est, si appoggiano, con uno spessore

di parecchie centinaia di metri, sui sottili calcari bituminosi del Giura bruno, i quali a loro volta sormontano la dolomia principale bianca del Trias superiore e gli scisti silicei ed i calcari a noduli di selce della parte superiore del Trias medio, sviluppati lungo il corso del fiume Noce e già ampiamente descritti in precedenti miei lavori geologici.

La caverna si apre proprio nei grandi banchi di calcari a rudiste, con un pittoresco vestibolo, in parte mascherato dai rovi, dalle felci e dagli elci, profondanti tra le spaccature dei massi rocciosi sconvolti l'intrico tenace delle loro possenti radici. A sinistra del vestibolo si scorge lo stretto ingresso di una piccola grotticella laterale, adiacente alla più grande: di fronte ed in alto si apre l'orifizio della caverna maggiore, a guisa di piccolo corridoio scuro, di



Sezione geologica del M. Cervaro dal fiume Noce al sito della caverna del Gauro.
Scala di 1:50.000.

I. Calcari a noduli di selce e scisti silicei (Parte superiore del Trias medio). — II. Dolomia principale (Trias superiore). — III. Calcari sottili bituminosi (Dogger). — IV. Calcari a rudiste in grossi banchi (Cretaceo).

circa un metro di altezza e tre di lunghezza. Appena superato l'orifizio di ingresso, la caverna si apre d'improvviso con uno spazioso ambiente a vôlta, di circa una cinquantina di metri quadrati di superficie e quattro o cinque metri di altezza. Di là, salendo sempre e dirigendosi verso sud-est, la caverna va sempre più restringendosi, con varie strozzature, finchè ad una quarantina di metri dall'ingresso non si può percorrerla che carponi e con difficoltà di respiro. I fianchi e la vôlta della caverna sono rivestiti dei soliti ricchi panneggiamenti stalattitici, ancora in formazione, con stillicidio e pozzetti d'acqua; ed il pavimento, lubrico d'acqua o nereggiante per guano di pipistrelli, è incrostato della solita cristallina scorza stalagmitica, qua e là rilevata in cordoni, bitorzoli, tubercoli, gibbosità e colonne forti e diritte, fuse a volte con le pendenti stalattiti.

L'ubicazione e la forma della grotta mi persuasero a prima vista, che essa avesse dovuto servire di soggiorno a remoti cavernicoli, e mi fecero perciò decidere ad uscire momentaneamente dal campo dei miei studî, per

tentarne una esplorazione, che servisse di indizio e di incitamento agli studiosi della materia. Scelsi a tale uopo come punto d'assaggio il pavimento pianeggiante del primo spazioso ambiente, a sinistra dell'orifizio d'ingresso, ed a colpi di piccone feci rompere per nove o dieci metri quadrati la dura crosta stalagmitica. Altro scavo feci nella piccola grotticella, a sinistra del vestibolo, in cui però non v'è crosta stalagmitica, ma un suolo nero e molle, che copre il tufo calcareo contenente gli avanzi preistorici identici a quelli della grotta maggiore. Già i primi colpi di piccone, confermati poi dai successivi, stabilirono la verità della mia supposizione. Infatti, a dieci-quindici centimetri di profondità sotto la superficie della crosta stalagmitica, dove questa è piana, ed a venti-trenta dove essa è gibbosa, si trova un tufo calcareo friabile giallastro, attraversato orizzontalmente da uno straterello, di quattro o cinque centimetri di spessore, e da altre plaghe sottili di terriccio grigio-scuro, risultante da un impasto di ceneri, pezzi di carbone e materia, forse, di origine organica: lo strato quindi d'abitazione dei cavernicoli. I pezzetti di legno carbonizzato si trovano anche nell'inglobante tufo calcareo; ed in questo e nello straterello grigio, in un deposito orizzontale che non supera i quindici centimetri di spessore complessivo, si trovano gli avanzi di quei remoti progenitori: i segni del fuoco, i cocci, le ossa, le armi.

I segni del fuoco si trovano evidenti nello strato grigio-scuro, costituito da ceneri, rese grasse da avanzi organici e mescolate a pezzi di carbone, che si trovano anche sparsi nell'inglobante tufo calcareo ed aderenti anche ai cocci ed alle ossa in esso sparse. La continuità ed integrità di tale strato di ceneri e carbone dimostrano, che esso non fu turbato da posteriori scavi o rimaneggiamenti dopo essersi formato come deposito di cucina e testimonianza della vita degli antichi abitatori della caverna.

Dentro ed immediatamente sopra lo strato di ceneri si trovano i cocci dei vasi da bere e da cucina. I vasi sono generalmente rotti, per rotture originarie, come si può desumere dagli orli delle fratture già ricoperti di crosta calcarea: solo alcuni più piccoli si trovano integri, o quasi. Ve ne sono anche relativamente grandi; ma la loro capacità media è da uno a due litri. La forma è in generale panciuta, col fondo piano, passante direttamente con anangolo ottuso alla pancia o separata da questa mediante una sporgenza basilare o chiglia, di 1-2 cm. di larghezza, con manichi solidi o con anse a due o più sporgenze. La creta è nera o scura, cruda o semicotta, ed in tale caso rossa all'esterno e nera all'interno nei vasi più grossolani. I vasi più fini hanno una patina bruno-scura lucente e sono ornati da cordoni, applicati in rilievo ed incisi a crudo con le unghie o con stecchi di legno. In alcuni dei vasi più integri si trova il deposito di tufo calcareo, inglobante ceneri, carboni ed ossa. L'insieme dei vasi, per struttura, forme ed ornamentazione, corrisponde a quello del più antico periodo *neolitico*, quale si è studiato in altre caverne d'Italia.

Insieme con le ceneri, i carboni ed i cocci si trovano sparse molte ossa. Queste ossa però nello scavo da me fatto sono tutte umane e specialmente rappresentate da ossa lunghe degli arti, cranii e costole, con maggiore scarsezza delle vertebre ed ossa brevi e di ossa del bacino. Non il più piccolo avanzo di altri animali è stato da me trovato. Ciò farebbe credere che si tratti di grotta ad inumazione funeraria. Ma, contro di questa ipotesi sta il fatto, che le ossa si trovano, non in fossi di inumazione, ma sparse nel sottile strato di ceneri, carboni e cocci, steso superficialmente ed orizzontalmente sul fondo della caverna. Del resto, anche se si trattasse di inumazione, non dovrebbero mancare gli avanzi animali, serviti nei pasti funerarii, di cui farebbe sicura fede lo strato di ceneri e carboni. A ciò si aggiunga, che le ossa non si trovano contigue, come appartenenti a corpi interi inumati, ma, pur giacendo in un medesimo strato, frammentarie e sparse di qua e di là: qua un osso della mano, là un osso del piede, qua una tibia, là il femore, qua il cranio. Inoltre, i capi articolari sono generalmente ricoperti di crosta calcarea, di ceneri e pezzi di carbone, come già dall'origine staccati dalla loro connessione anatomica e gettati nell'immondizia di cucina: similmente a quanto si è riscontrato per le ossa scavate nelle caverne dei Balzi Rossi in Liguria. Ciò potrebbe far pensare al supposto rito di scarnitura nell'inumazione, se non fosse palese la mancanza assoluta di ogni segno di vera inumazione e se non si trovassero anche ossa spezzate trasversalmente fin dalla loro prima deposizione, come risulta dalla crosta calcarea e dalla pasta cinerea, avvolgenti le superficie di frattura. I diversi cranii da me scavati, sono anche essi completamente ed originariamente fratturati; uno è intero, senza mandibola, ma ancora mezzo avvolto dalla roccia, così che non posso dire se appartenga al tipo Cro-Magnon, come a prima vista sembra. Delle mandibole ed altre ossa scavate alcune appartengono a bambini, altre sono di adolescenti, altre infine di persone adulte e forti. La giacitura e lo stato delle ossa, l'assenza di ogni segno di rito d'inumazione, la mancanza assoluta d'avanzi di animali potrebbe indurre a credere, che esse rappresentino tracce di cannibalismo: ma ciò potrà essere deciso da future, più complete ricerche.

Un altro lato misterioso della caverna del Cervaro è la mancanza quasi totale di chiare armi neolitiche. In tutto il mio scavo non ho trovato che un piccolo ciottolo di arenaria levigata, che possa ricordare un'ascia neolitica. Invece nello stesso strato di ceneri, cocci ed ossa, si trovano rozzi cunei *calcarei* appuntiti, di quel tipo tra il *chelléen* ed il *moustérien*, che si è riscontrato in altre caverne d'Italia e che appunto perciò è ancor dubbio, se sia archeolitico o neolitico. Del resto non selci (che pure abbondano nei monti di Lagonegro, a pochi chilometri di distanza), non pietre verdi, non conchiglie, nè altri ornamenti od utensili di cucina od armi. Ciò corrisponderebbe a tale stato di rozzezza e di miseria da giustificare l'ipotesi del cannibalismo. Ma contro di ciò sta il fatto, che non lontano da questa ca-

verna, e propriamente nel vallone Vurieddu, a circa due chilometri di distanza da Lagonegro, venti anni fa fu scoperta e distrutta con le mine, pei lavori ferroviarii, un'altra assai più interessante caverna, in cui si rinvennero vasi, oggetti di osso e bellissime, stupende armi di pietre verdi, di cui mi è occorso vedere alcune, ancora conservate per ignara curiosità in qualche casa di Lagonegro.

Anche dunque questa caverna del Gauro, come tante altre d'Italia, presenta lati oscuri, degni di essere rischiarati dai competenti in materia. Ed io ho scritto questa Nota, appunto per incitare i paletnologi ed archeologi a venire ad esplorare questa ed altre ancora ignote sedi preistoriche delle estreme, più alte ed inesplorate montagne lucane.

Matematica. — *Sul calcolo del nucleo dell'equazione risolvente per una data equazione integrale.* Nota del dott. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Considereremo, in questa Nota, l'equazione integrale

$$(A) \qquad u(x) = \varphi(x) + \int_a^x K(x, \xi)\, u(\xi)\, d\xi ,$$

e supporremo che la funzione conosciuta, $\varphi(x)$, sia continua in un certo intervallo $a \leqq x \leqq b$, e il nucleo, $K(x, y)$, sia continuo nel triangolo corrispondente $a \leqq x \leqq y \leqq b$. Inoltre supporremo che anche le derivate, di queste funzioni, quando compariranno, sieno continue nei rispettivi campi.

Noi chiameremo il nucleo dell'aquazione risolvente dell'equazione (A), come si fa qualche volta per brevità, la « funzione associata » al dato nucleo.

§ 1. — UN TEOREMA SULLA COMBINAZIONE DI NUCLEI.

1. Consideriamo l'espressione

$$(1) \qquad \int_y^x \left(\int_\xi^x K_1(x, \xi')\, K_2(\xi', \xi)\, d\xi' \right) \left(\int_y^\xi k_1(\xi, \xi')\, k_2(\xi', y)\, d\xi' \right) d\xi$$

dove le quattro funzioni $K_1(x, y)$, $K_2(x, y)$, $k_1(x, y)$, $k_2(x, y)$ sieno permutabili [1] fra loro. Facendo uso della notazione del prof. Volterra possiamo scriverla come il prodotto simbolico delle quattro funzioni:

$$\big(K_1(x, y)\, K_2(x, y)\big)\, \big(k_1(x, y)\, k_2(x, y)\big)$$

[1] V. Volterra, R. Accademia dei Lincei, Vol. XIX, fasc. 4°, 1° semestre, febbraio 1910.

il quale godrà della proprietà associativa, e in causa della supposta permutabilità delle quattro funzioni fra loro, anche della proprietà commutativa. Quindi possiamo scriverlo mediante il prodotto:

$$K_1(x,y)\,\{k_1(x,y)\,(K_2(x,y)\,k_2(x,y))\},$$

ossia mediante l'espressione

$$(2)\qquad \int_y^x d\xi\, K_1(x,\xi) \int_y^\xi d\xi' k(\xi,\xi') \int_y^\xi K_2(\xi',\xi'')\, k_2(\xi'',y)\, d\xi'',$$

la quale è dunque eguale all'espressione (1), e ottenuta da essa mediante un cambiamento nell'ordine di integrazione.

2. Supponiamo che le funzioni $k_1(x,y)$, $k_2(x,y)$ sieno rispettivamente le funzioni associate alle funzioni $K_1(x,y)$ $K_2(x,y)$, cioè che si abbiano le equazioni:

$$(B)\qquad K_i(x,y) + k_i(x,y) = \int_y^x K_i(x,\xi)\, k_i(\xi,y)\, d\xi = \\ = \int_y^x k_i(x,\xi)\, K_i(\xi,y)\, d\xi, \qquad i = 1,2.$$

Allora se le due funzioni $K_1(x,y)$, $K_2(x,y)$ sono permutabili, saranno tutte e quattro le funzioni, $K_1(x,y)$, $K_2(x,y)$, $k_1(x,y)$, $k_2(x,y)$ permutabili fra loro, come si vede facilmente.

Per mezzo dell'equazioni (B) possiamo scrivere l'espressione (2) nella forma:

$$(3)\qquad \int_y^x d\xi\, K_1(x,\xi) \int_y^\xi k_1(\xi,\xi')\, K_2(\xi',y)\, d\xi' + \\ + \int_y^x d\xi\, K_1(x,y) \int_y^\xi k_1(\xi,\xi')\, k_2(\xi' y)\, d\xi'$$

la quale, in causa della proprietà della permutabilità, è identica alla seguente:

$$(4)\qquad \int_y^x d\xi\, K_2(x,\xi) \int_y^\xi K_1(\xi,\xi')\, k_1(\xi' y)\, d\xi' + \\ + \int_y^x d\xi\, k_1(x,\xi) \int_y^\xi K_1(\xi,\xi')\, k_2(\xi' y)\, d\xi'.$$

3. Supponendo che si abbia

$$K_1(x,y) = -K_2(x,y) = K(x,y),$$

la condizione della permutabilità sarà soddisfatta, il secondo integrale della (4) diverrà

$$-\int_y^x d\xi\, k_1(x,\xi)\int_y^\xi \mathrm{K}_2(\xi,\xi')\,k_2(\xi' y)\,d\xi',$$

e quindi, facendo uso dell'equazioni (B) e semplificando, potremo scrivere la (4) nella forma

$$(5)\qquad -\int_y^x \mathrm{K}(x,\xi)\,\mathrm{K}(\xi,y)\,d\xi - \int_y^x k_1(x,\xi)\,k_2(\xi,y)\,d\xi$$

e ritornando all'espressione (1), si avrà l'equazione

$$(6)\qquad \int_y^x \mathrm{K}(x,\xi)\,\mathrm{K}(\xi,y)\,d\xi + \int_y^x k_1(x,\xi)\,k_2(\xi,y)\,d\xi =$$

$$= \int_y^x \left(\int_\xi^x \mathrm{K}(x,\xi')\,\mathrm{K}(\xi',\xi)\,d\xi'\right)\left(\int_y^\xi k_1(\xi,\xi')\,k_2(\xi' y)\,d\xi\right) d\xi,$$

la quale non è altro che un'equazione del tipo (B).

Quindi si ha il teorema:

Teorema: *Se* $k_1(x,y)$ *è la funzione associata alla funzione* $\mathrm{K}(x,y)$, *e* $k_2(x,y)$ *quella associata alla funzione* $-\mathrm{K}(x,y)$, *ne segue che*

$$\int_y^x k_1(x,\xi)\,k_2(\xi,y)\,d\xi$$

è la funzione associata a

$$\int_y^x \mathrm{K}(x,\xi)\,\mathrm{K}(\xi,y)\,d\xi.$$

Nella stessa maniera si avrà il teorema:

Teorema: *Se* $k_i(x,y)$ *è la funzione associata alla funzione* $\omega^i \mathrm{K}(x,y)$ *per* $i = 1, 2, \ldots, n$, *quando* $\omega = \sqrt[n]{1}$, *ne segue che*

$$\int_y^x d\xi\, k_1(x,\xi)\int_y^\xi d\xi' k_2(\xi,\xi')\int_y^{\xi'} d\xi'' \cdots$$

$$\cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} k_{n-1}(\xi^{(n-3)},\xi^{(n-2)})\,k_n(\xi^{(n-2)},y)\,d\xi^{(n-2)}$$

è la funzione associata a

$$\int_y^x d\xi\,\mathrm{K}(x,\xi)\int_y^\xi d\xi'\,\mathrm{K}(\xi,\xi')\int_y^{\xi'} d\xi'' \cdots$$

$$\cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} \mathrm{K}(\xi^{(n-3)},\xi^{(n-2)})\,\mathrm{K}(\xi^{(n-2)},y)\,d\xi^{(n-2)}.$$

Il primo di questi integrali può esprimersi mediante il prodotto simbolico $\prod_{i=1}^{n} k_i(x, y)$ e il secondo mediante la potenza simbolica $(\mathrm{K}(x, y))^n$.

§ 2. — Il nucleo è soluzione di un'equazione differenziale lineare, omogena, in una sola variabile.

4. Supponiamo che il nucleo $\mathrm{K}(x, y)$ soddisfaccia ad un'equazione del tipo

$$\sum_{i=0}^{n} f_i(x) \frac{\partial^i}{\partial x^i} \mathrm{K}(x, y) = 0 \tag{1}$$

o del tipo

$$\sum_{i=0}^{m} \varphi_i(y) \frac{\partial^i}{\partial y^i} \mathrm{K}(x, y) = 0. \tag{2}$$

I due casi sono analoghi. Consideriamo dunque solamente il caso (1).

Dall'equazione (B) si ha l'equazione

$$\frac{\partial^i}{\partial x^i} \mathrm{K}(x, y) + \frac{\partial^i}{\partial x^i} k(x, y) = \int_y^x \frac{\partial^i \mathrm{K}(x, \xi)}{\partial x^i} k(\xi, y)\, d\xi + \sum_{s=0}^{i-1} \frac{\partial^s}{\partial x^s} (\mathrm{K}_{i-1-s,0}(x, x)\, k(x, y)), \tag{3}$$

dove l'espressione $\mathrm{K}_{i-1-s,0}(x, x)$ s'intende $\left[\frac{\partial^{i-1-s}}{\partial x^{i-1-s}} \mathrm{K}(x, y)\right]_{y=x}$. Per conseguenza se faremo sui due membri dell'equazione (A) l'operazione

$$\sum_{i=0}^{n} f_i(x) \frac{\partial^i}{\partial x^i} \tag{4}$$

troveremo che anche la $k(x, y)$ soddisferà ad un'equazione dello stesso tipo (4). I coefficienti si calcoleranno per mezzo delle funzioni $f_i(x)$, alla funzione $\mathrm{K}(x, y)$, e alle sue derivate. E dall'equazioni (5) si calcoleranno i valori, per $y = x$, della $k(x, y)$ e delle sue prime $n - 1$ derivate rispetto al primo argomento.

§ 3. — Il caso del cappio chiuso.

5. Si ottiene una grande semplificazione nel caso del cappio chiuso, cioè nel caso in cui il nucleo è funzione della sola differenza delle variabili. In questo caso, anche il nucleo dell'equazione risolvente è funzione della

sola differenza delle variabili. Infatti, partendo dalle formule:

$$-k(x,y)=\sum_{i=1}^{\infty}\mathrm{K}_i(x,y),$$

$$\begin{cases}\mathrm{K}_i(x,y)=\mathrm{K}(x,y) & \text{per } i=1,\\ \mathrm{K}_i(x,y)=\int_y^x \mathrm{K}_{i-1}(x,\xi)\,\mathrm{K}(\xi,y)\,d\xi, & \text{per } i>1,\end{cases}$$

si vede subito che in questo caso la funzione associata è invariante per una trasformazione $x'=x+\mathrm{T}$, $y'=y+\mathrm{T}$, con T qualsiasi.

Per conseguenza, ponendo $a=0$ per semplicità, possiamo scrivere le equazioni:

$$u(x)=\varphi(x)+\int_0^x \mathrm{K}(x-\xi)\,u(\xi)\,d\xi \tag{1}$$

$$\mathrm{K}(x-y)+k(x-y)=\int_y^x \mathrm{K}(x-\xi)\,k(\xi-y)\,d\xi \tag{2}$$

$$u(x)=\varphi(x)-\int_0^x k(x-\xi)\,\varphi(\xi)\,d\xi. \tag{3}$$

Ponendo $y=0$ nell'equazione (2) si ha

$$\mathrm{K}(x)+k(x)=\int_0^x \mathrm{K}(x-\xi)\,k(\xi)\,d\xi. \tag{4}$$

Quindi $k(x)$ *è una soluzione dell'equazione* (1), *la quale si ottiene mettendo* $\varphi(x)=-\mathrm{K}(x)$.

6. Supponiamo che il nucleo, considerato come funzione di una sola variabile, sia soluzione di un'equazione differenziale, lineare, ordinaria, della quale i coefficienti sono delle costanti qualsiasi. Cioè supponiamo che si abbia

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \frac{d^i\,\mathrm{K}(x)}{dx^i}=0. \tag{5}$$

Per mezzo della differenziazione, l'equazione (4) ci dimostra che le prime n derivate della $k(x)$ esistono e che anche la $k(x)$ è soluzione di un'equazione differenziale del tipo (5), però con altri coefficienti. Abbiamo, infatti, l'equazione

$$\sum_{i=0}^{n}(a_i-b_i)\frac{d^i\,k(x)}{dx^i}=0 \tag{6}$$

dove le b_i si danno per mezzo delle formule:

$$\begin{cases} b_i=\sum_{h=0}^{n-1-i} a_{i+1+h}\,\mathrm{K}^{(h)}(0), & i=0,1,\ldots,n-1,\\ b_n=0, & i=n.\end{cases} \tag{6'}$$

e le condizioni nel punto $x = 0$ si scrivono come segue:

$$(6'') \quad \begin{cases} k^{(i)}(0) = -\mathrm{K}^{(i)}(0) + \sum_{h=0}^{h=i} \mathrm{K}^{(h)}(0)\, k^{(i-1-h)}(0), & i = 1, 2, \ldots, n-1, \\ k(0) = -\mathrm{K}(0), & i = 0. \end{cases}$$

Qui con $\mathrm{K}^i(\alpha)$ e $k^{(i)}(\alpha)$ intendiamo $\left[\frac{d^i}{dx^i}\mathrm{K}(x)\right]_{x=\alpha}$ e $\left[\frac{d^i}{dx^i}k(x)\right]_{x=\alpha}$ rispettivamente. In virtù della (6) vediamo così che la ricerca del nucleo risolvente $k(x)$ è ricondotta alla risoluzione di un'equazione algebrica di grado n.

7. Come esempio prendiamo

$$(7) \qquad \mathrm{K}(x) = \mathrm{A}\cos x + \mathrm{B}\,\mathrm{sen}\, x.$$

L'equazione differenziale (5) diviene

$$\frac{d^2\,\mathrm{K}(x)}{dx^2} + \mathrm{K}(x) = 0$$

e per trovare la $k(x)$ si ha l'equazione

$$\frac{d^2\,k(x)}{dx^2} - \mathrm{A}\frac{d\,k(x)}{dx} + (1 - \mathrm{B})\,k(x) = 0$$

colle condizioni iniziali

$$k(0) = -\mathrm{A}$$
$$k'(0) = -\mathrm{B} - \mathrm{A}^2.$$

Quindi

$$(8) \quad k(x) = \left(-\frac{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}}{\mathrm{C}} - \frac{\mathrm{A}}{2}\right) e^{\frac{x}{2}(-\mathrm{A}+\mathrm{C})} + \left(\frac{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}}{\mathrm{C}} - \frac{\mathrm{A}}{2}\right) e^{\frac{x}{2}(-\mathrm{A}-\mathrm{C})}$$

dove con C si denota il radicale $\sqrt{\mathrm{A}^2 + 4\mathrm{B} - 4}$.

Se $\mathrm{K}(x) = -\mathrm{sen}\, x$, abbiamo $\mathrm{A} = 0$, $\mathrm{B} = -1$, $\mathrm{C} = 2\sqrt{2}\,i$, e perciò

$$k(x) = \frac{\sqrt{2}}{4i}\, e^{\sqrt{2}\,ix} - \frac{\sqrt{2}}{4i}\, e^{-\sqrt{2}\,ix}$$

ossia

$$k(x) = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\mathrm{sen}\, x.$$

Se $\mathrm{K}(x) = +\mathrm{sen}\, x$, abbiamo $\mathrm{A} = 0$, $\mathrm{B} = +1$; e per conseguenza abbiamo l'equazione differenziale $\frac{d^2\,k(x)}{dx^2} = 0$, con le condizioni iniziali $k(0) = 0$, $k'(0) = 1$. Quindi

$$k(x) = x.$$

Se $K(x-y) = \int_y^x \operatorname{sen}(x-\xi)\operatorname{sen}(\xi-y)\,d\xi$, cioè se $K(x-y) = \frac{1}{2}[\operatorname{sen}(x-y) - (x-y)\cos(x-y)]$, abbiamo (vedi § 1)

$$k(x-y) = \frac{\sqrt{2}}{2}\int_y^x (x-\xi)\operatorname{sen}\{\sqrt{2}(\xi-y)\}\,d\xi,$$

cioè

$$k(x-y) = \frac{1}{2}\left(x-y-\frac{\sqrt{2}}{2}\operatorname{sen}\{\sqrt{2}(x-y)\}\right).$$

8. Come secondo esempio prendiamo

$$K_0(x) = \alpha$$

dove α è costante. Si trova

$$k_0(x) = -\alpha e^{\alpha x}.$$

Quindi se

$$(9)\qquad K(x-y) = \int_y^x d\xi\, a \int_y^\xi d\xi' a \int_y^{\xi'} \cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} a^2\, d\xi^{(n-2)} = \frac{a^n}{(n-1)!}(x-y)^{n-1}$$

si avrà (vedi § 1)

$$k(x-y) = (-a)^n \omega^{\frac{n(n+1)}{2}} \int_y^x d\xi\, e^{\omega a(x-\xi)} \int_y^\xi d\xi' e^{\omega^2 a(\xi-\xi')} \int_y^{\xi'} \cdots$$
$$\cdots \int_y^{\xi^{(n-3)}} e^{\omega^{n-1} a(\xi^{(n-3)} - \xi^{(n-2)})} e^{\omega^n a(\xi^{(n-2)} - y)}\, d\xi^{n-2};$$

ossia

$$(10)\qquad k(x) = -a^n \int_0^x d\xi\, e^{\omega a(x-\xi)} \int_0^\xi d\xi' e^{\omega^2 a(\xi-\xi')} \int_0^{\xi'} \cdots$$
$$\cdots \int_0^{\xi^{(n-3)}} e^{\omega^{n-1} a(\xi^{(n-3)} - \xi^{(n-2)})} e^{\omega^n a \xi^{(n-2)}}\, d\xi^{(n-2)}.$$

Per $n = 2$ si ha

$$K(x) = a^2(x-y)$$
$$k(x) = -\frac{a}{2}(e^{ax} - e^{-ax}).$$

Per $n = 3$ si ha

$$K(x) = \frac{a^3}{2!}(x-y)^2$$
$$k(x) = -\frac{a}{3}\left[e^{ax} - e^{-\frac{a}{2}x}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}ax - \sqrt{3}\,e^{-\frac{a}{2}x}\operatorname{sen}\frac{\sqrt{3}}{2}ax\right].$$

Per n qualsiasi le quadrature della (10) si calcolano facilmente, e così si ha:

$$(11) \quad k(x) = -\frac{a}{n}\left(e^{ax} + \omega e^{\omega ax} + \omega^2 e^{\omega^2 ax} + \cdots + \omega^{n-1} e^{\omega^{n-1} ax}\right).$$

Questo risultato si può ottenere per mezzo del metodo del § 6. Siccome l'equazione (5) in questo caso è $d^n K(x)/dx^n = 0$, la (6) diviene

$$d^n(x)/dx^n = k(x)$$

e le (6″) divengono

$$k(0) = k'(0) = \cdots = k^{(n-2)}(0) = 0, \text{ e } k^{(n-1)}(0) = -a^n.$$

Matematica. — *Sulle funzioni permutabili di seconda specie.* Nota II di Luigi Sinigallia, presentata dal Corrisp. G. Lauricella.

1. In una Nota precedente (1) ho mostrato come possono trovarsi tutte le funzioni permutabili con una funzione data, quando questa funzione è la somma di un numero finito di prodotti di una funzione della sola x per un'altra funzione della sola y, e quando è diverso da zero un certo determinante. Mi propongo ora di far vedere come possa risolversi lo stesso problema nel caso in cui l'ultima delle dette condizioni non è soddisfatta.

Sia dunque la funzione data $F(x, y)$ espressa mediante il corrispondente sistema ortogonale completo $\varphi_r(x)$, $\psi_r(y)$; di guisa che

$$(1) \quad F(x, y) = \sum_{r=1}^{n} \frac{\varphi_r(x)\,\psi_r(y)}{\lambda_r}.$$

Poniamo

$$A_{i,h} = \int_a^b \varphi_i(s)\,\psi_h(s)\,ds$$

e supponiamo che sia

$$D = \begin{vmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ A_{n1} & \cdots & A_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

(1) Sinigallia, *Sulle funzioni permutabili di seconda specie*, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, serie 5ª, vol. XX (1° sem., 1911).

senza che siano contemporaneamente nulle tutte le $A_{i,h}$ con $i \neq h$. Tale caso si presenta per esempio quando essendo $n = 2$,

$$\int_a^b \varphi_1^2(s)\, ds = \int_a^b \varphi_2^2(s)\, ds = \int_a^b \psi_1^2(s)\, ds = 1$$

$$\int_a^b \varphi_1(s)\, \varphi_2(s)\, ds = 0\,,$$

ed $A_{11}^2 + A_{21}^2$ essendo diverso da zero e da 1, si ha

$$\psi_2(x) = \mu \{ A_{11}\, \varphi_1(x) + A_{21}\, \varphi_2(x) - (A_{11}^2 + A_{21}^2)\, \psi_1(x) \}$$

ove

$$\frac{1}{\mu^2} = (A_{11}^2 + A_{21}^2)\,(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2)\,:$$

perchè allora

$$\int_a^b \psi_2^2(s)\, ds = 1 \quad ; \quad \int_a^b \psi_1(s)\, \psi_2(s)\, ds = 0$$

$$A_{12} = \mu(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2)\, A_{11} \quad ; \quad A_{22} = \mu(1 - A_{11}^2 - A_{21}^2)\, A_{21}$$

e quindi $D = 0$.

Ora se $q(< n)$ è la caratteristica del determinante D, esisterà in D almeno un determinante di ordine q, e che potremo supporre contenuto nelle prime q colonne, il quale sarà diverso da zero. Avremo cioè

$$D_q \equiv \begin{vmatrix} A_{i_1 1} & \dots & A_{i_1 q} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{i_q 1} & \dots & A_{i_q q} \end{vmatrix} \neq 0$$

e quindi

$$(2) \qquad A_{i,q+h} = \sum_{r=1}^{q} \mu_{h,r}\, A_{i,r} \qquad (i = 1\,, \dots n\ ;\ h = 1\,, \dots n - q)\,.$$

Posto ciò se

$$(3) \qquad \int_a^b F(x\,, s)\, K(s\,, y)\, ds = \int_a^b K(x\,, s)\, F(s\,, y)\, ds = g(x\,, y)$$

si avrà ancora

$$g(x\,, y) = \sum_{i,h=1}^{n} a_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \psi_h(y)\,,$$

ove le $a_{i,h}$ sono costanti che devono soddisfare le n^2 relazioni

$$\lambda_i \sum_{r=1}^{n} A_{h,r}\, a_{i,r} - \lambda_h \sum_{r=1}^{n} A_{r,i}\, a_{r,h} = 0 \qquad (i\,, h = 1\,, \dots n)\,.$$

Perciò se poniamo

$$p_{i,h} = \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_i} & \text{se } i = h \\ 0 & \text{se } i \neq h \end{cases} \quad ; \quad \mathrm{B}_{i,h,s} = \sum_{r \neq i,h} \frac{1}{\lambda_{r_1} \dots \lambda_{r_s}} \begin{vmatrix} \mathrm{A}_{hi} & \mathrm{A}_{hr_1} & \dots & \mathrm{A}_{hr_s} \\ \mathrm{A}_{r_1 i} & \mathrm{A}_{r_1 r_1} & \dots & \mathrm{A}_{r_1 r_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathrm{A}_{r_s i} & \mathrm{A}_{r_s r_1} & \dots & \mathrm{A}_{r_s r_s} \end{vmatrix}$$

ove il sommatorio $\sum_{r \neq i,h}$ va esteso a tutte le $\binom{n-2}{s}$ combinazioni della classe s degli indici $1, 2, \dots i-1, i+1, \dots h-1, h+1, \dots n$, avremo [1]

$$(4) \qquad a_{i,h} = p_{i,h}\, c_0 + \frac{1}{\lambda_i \lambda_h} \sum_{s=0}^{q-1} \mathrm{B}_{i,h,s}\, c_{s+1} \qquad (i, h = 1, \dots n)$$

essendo le $c_0\, c_1 \dots c_q$ delle costanti arbitrarie.

2. Notiamo subito che preso un sistema di valori delle $a_{i,h}$ che soddisfanno alle (4), se $\mathrm{K}_0(x, y)$ è una soluzione particolare della (3) e se

$$\Phi(x, y) = \alpha(x, y) - \sum_{r=1}^{n} \varphi_r(y) \int_a^b \alpha(x, t)\, \varphi_r(t)\, dt - \\ - \sum_{r=1}^{n} \psi_r(x) \int_a^b \psi_r(s)\, \alpha(s, y)\, ds + \\ + \sum_{i,h=1}^{n} \varphi_i(y)\, \psi_h(x) \int_a^b \psi_h(s)\, ds \int_a^b \alpha(s, t)\, \varphi_i(t)\, dt,$$

ove la $\alpha(x, y)$ è una funzione arbitraria integrabile nel campo (a, b), la soluzione generale della (3) sarà $\mathrm{K}_0(x, y) + \Phi(x, y)$.

Ancora se

$$h(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} a'_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \psi_h(y)$$

ove

$$(5) \qquad a'_{i,h} = \frac{1}{\lambda_i \lambda_h} \sum_{s=0}^{q-1} \mathrm{B}_{i,h,s}\, c_{s+1},$$

e se $\mathrm{H}(x, y)$, $\mathrm{G}(x, y)$ sono rispettivamente due soluzioni particolari delle equazioni

$$(6) \qquad \int_a^b \mathrm{F}(x, s)\, \mathrm{H}(s, y)\, ds = \int_a^b \mathrm{H}(x, s)\, \mathrm{F}(s, y)\, ds = h(x, y)$$

$$(7) \qquad \int_a^b \mathrm{F}(x, s)\, \mathrm{G}(s, y)\, ds = \int_a^b \mathrm{G}(x, s)\, \mathrm{H}(s, y)\, ds = \mathrm{F}(x, y)$$

[1] V. formola a pag. 568, loc. cit.

per le formule precedenti $c_0\,G(x,y)+H(x,y)$ sarà una soluzione particolare della (3) e quindi la soluzione generale della (3) stessa sarà

$$K(x,y)=c_0\,G(x,y)+H(x,y)+\Phi(x,y).$$

Perciò il nostro problema è così ridotto alla ricerca delle soluzioni particolari $H(x,y)$, $G(x,y)$.

3. A tale scopo preso un sistema di valori $a'_{i,h}$ che soddisfanno alle (5) cerchiamo di determinare le costanti $b_{i,h}$ in modo che la funzione

$$H(x,y)=\sum_{i,h=1}^{n} b_{i,h}\,\varphi_i(x)\,\psi_h(y)$$

soddisfi all'equazione

$$\int_a^b F(x,s)\,H(s,y)\,ds=h(x,y).$$

Perciò dovrà aversi

$$\sum_{r=1}^{n} A_{r,i}\,b_{r,h}=\lambda_i\,a'_{i,h}\qquad(i=1,\dots n). \tag{8}$$

È facile convincersi della compatibilità delle equazioni (8): infatti dalle (8) per le (2) si ha

$$\lambda_{q+i}\,a'_{q+i,h}=\sum_{r=1}^{q}\mu_{i,r}\sum_{s=1}^{n}A_{s,r}\,b_{s,h}$$

ossia

$$\lambda_{q+i}\,a'_{q+i,h}=\sum_{r=1}^{q}\mu_{i,r}\,\lambda_r\,a'_{r,h}\qquad(i=1,\dots n-q\ ,\ h=1,\dots n) \tag{9}$$

e poichè per le (2)

$$B_{q+i,h,s}=\sum_{r=1}^{q}\mu_{i,r}\,B_{r,h,s}$$

le espressioni $\dfrac{1}{\lambda_i\,\lambda_h}B_{i,h,s}$ e quindi anche le $a'_{i,h}$ soddisfanno alle (9). Dalle equazioni

$$A_{i_1 h}\,b_{i_1 k}+\cdots+A_{i_q h}\,b_{i_q k}=\lambda_h\,a_{hk}-\sum_{j\neq i_1\cdots i_q}A_{jh}\,b_{jk}$$

$$(h=1,\dots q\ ;\ k=1,\dots n)$$

se $P_{ir\,h}$ è il complemento algebrico di $A_{ir\,h}$ nel determinante D_q, deduciamo perciò

$$b_{i_r k}=\frac{1}{D_q}\sum_{s=1}^{q}P_{i_r s}\left(\lambda_s\,a_{s,k}-\sum_{j\neq i_1\cdots i_q}A_{j,s}\,b_{jk}\right) \tag{10}$$

$$(r=1,\dots q\ ;\ k=1,\dots n).$$

Questi valori delle $b_{i_r k}\,(r = 1, \dots q\ ;\ k = 1, \dots n)$ soddisferanno alle (8) qualunque sia il sistema di valori delle $b_{j,k}\,(j \neq i_1 \dots i_q\ ,\ k = 1, \dots n)$.

Tra tutti questi sistemi di valori delle $b_{i,h}$ cerchiamo di determinare quelli pei quali la $H(x, y)$ è permutabile colla $F(x, y)$: dovrà allora aversi

$$\int_a^b H(x, s)\, F(s, y)\, ds = h(x, y)$$

e quindi

$$\sum_{\tau=1}^{n} A_{h,\tau}\, b_{i,\tau} = \lambda_h\, a'_{i,h} \qquad (i, h = 1, \dots n). \tag{11}$$

In modo analogo a quello precedentemente può dimostrarsi la compatibilità delle equazioni (11). Perciò affinchè la nostra funzione $H(x, y)$ soddisfi alla (6) bisogna che le $b_{j,k}$ $(j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k = 1, \dots n)$ che figurano come arbitrarie nelle (10) soddisfino alle equazioni

$$A_{i_r 1}\, b_{j1} + \dots + A_{i_r q}\, b_{jq} = \lambda_{i_r}\, a'_{j i_r} - \sum_{\tau=1}^{n-q} A_{i_r q+\tau}\, b_{j,q+\tau}$$

$$(r = 1, \dots q)$$

e quindi per le (2)

$$b_{j,k} = \frac{1}{D_q} \sum_{s=1}^{q} P_{i_s k}\, \lambda_{i_s}\, a'_{j i_s} - \sum_{\tau=1}^{n-q} \mu_{\tau,k}\, b_{j,q+\tau} \tag{12}$$

$$(j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k = 1 \dots q).$$

È facile ora verificare che prendendo ad arbitrio le $b_{j,q+\tau}$ $(j \neq i_1 \dots i_q\ ,$ $\tau = 1, \dots n - q)$ e calcolando le altre $b_{i,h}$ colle (10), (12) tutte le (11) saranno soddisfatte. Perciò la funzione $H(x, y)$ soddisferà alla (16) quando si prenda

$$\left\{\begin{aligned}
&b_{i_r k} = \frac{1}{D_q} \sum_{s=1}^{q} P_{i_r s}\, \lambda_s\, a'_{sk} - \frac{1}{D_q^2} \sum_{i=1}^{q} P_{i_r s} \sum_{j \neq i_1 \dots i_q} A_{js} \sum_{\sigma=1}^{q} P_{i_\sigma k}\, \lambda_{i_\sigma}\, a'_{j i_\sigma} \\
&\qquad (r, k = 1, \dots q) \\
&b_{i_r q+h} = \frac{1}{D_q} \sum_{s=1}^{q} P_{i_r s} \lambda_s\, a'_{s,q+h} \qquad (r = 1, \dots q\ ;\ h = 1, \dots n - q) \\
&b_{j,k} = \frac{1}{D_q} \sum_{s=1}^{q} P_{i_s k}\, \lambda_{i_s}\, a'_{j i_s} \qquad (j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ k = 1 \dots q) \\
&b_{j,q+h} = 0 \qquad (j \neq i_1 \dots i_q\ ;\ h = 1, \dots n - q)
\end{aligned}\right. \tag{13}$$

4. Passiamo ora a trovare una soluzione particolare della (7): soluzione che non potrà, nel caso che consideriamo, avere la forma della $H(x, y)$ ora determinata. Però raggiungeremo facilmente il nostro scopo osservando che la funzione più generale che soddisfa all'equazione

$$\int_a^b F(x, s)\, G_1(s, y)\, ds = F(x, y)$$

è data da

$$G_1(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x)\, \psi_i(y) + \omega(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x) \int_a^b \psi_i(s)\, \omega(s, y)\, ds,$$

mentre la soluzione generale dell'equazione

$$\int_a^b G_2(x, s)\, F(s, y)\, ds = F(x, y)$$

è

$$G_2(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x)\, \varphi_i(y) + \theta(x, y) - \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(y) \int_a^b \theta(x, t)\, \varphi_i(t)\, dt$$

ove le $\omega(x, y)$, $\theta(x, y)$ sono due funzioni arbitrarie integrabili nel campo (a, b).

Si vede subito che prendendo

$$\omega(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x)\, \varphi_i(y) \quad ; \quad \theta(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x)\, \psi_i(y)$$

si ha $G_1(x, y) = G_2(x, y)$ e quindi

$$G(x, y) = \sum_{i=1}^{n} \{ \varphi_i(x)\, \varphi_i(y) + \psi_i(x)\, \psi_i(y) \} - \sum_{i,h=1}^{n} A_{i,h}\, \varphi_i(y)\, \psi_h(x)$$

è una soluzione della (7).

Determinate così le $H(x, y)$, $G(x, y)$ il problema proposto rimane completamente risoluto.

Matematica. — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni. (Gli integrali sotto forma non parametrica).* Nota II di Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio L. Bianchi.

4. Nel teorema dimostrato nella Nota precedente (1) si impose all'inclinazione delle curve variate $\mathfrak{C}$ di soddisfare ad una disuguaglianza della forma $|y' - \mathring{y}'| \leq r'$. Ciò è naturale: perchè è ben noto per un'osservazione del Bolza che solo in questa ipotesi è possibile, per il problema in forma non parametrica, ridurre le condizioni di minimo a condizioni relative al solo estremale $\mathring{\mathfrak{C}}$, quali sono quelle del teorema del n. 2. Quando si voglia trattare il problema senza imporre una limitazione di tale tipo, generalmente si enuncia che condizione sufficiente per il minimo è che, oltre alle solite condizioni di Legendre e di Jacobi, esista un campo attorno all'estremale $\mathring{\mathfrak{C}}$ tale che, detta $\pi(xy)$ l'inclinazione (2) del campo nel punto (xy), sia $\mathcal{E}(xy\,;\pi(xy)y') > 0$ per $|y' - \pi(xy)| \neq 0$. Volendo noi escludere dai nostri ragionamenti il concetto di campo non potremo naturalmente dimostrare un tale enunciato, nel quale entra esplicitamente questo concetto medesimo. Dimostreremo invece il teorema seguente:

Se $\mathring{\mathfrak{C}}$ è tale che, indicando con r_1 un numero convenientemente piccolo, si abbia che:

1° (2) $\quad R > 0$,

2° $(3)^{bis}$ $\quad \mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y') > 0$ *per* $|y - \mathring{y}(x)| \leq r_1 \qquad y' \neq \mathring{y}'$,

3° *il punto x_1' coniugato di x_1 su $\mathring{\mathfrak{C}}$ segue x_2*,

si può trovare un $r \leq r_1$ tale che $\mathring{\mathfrak{C}}$ dia ad I *il valore minimo rispetto alle curve $\mathfrak{C}$ per cui è $|y(x) - \mathring{y}(x)| < r$ e che congiungono P_1 e P_2.*

Prima di dimostrare questo teorema, confrontiamolo coll'ordinario teorema sopra rammentato. Intanto esso non è punto equivalente a questo, perchè per quanto, fissato un campo ed un numero σ convenientemente piccolo, sia sempre possibile prendere un intorno tanto piccolo di $\mathring{\mathfrak{C}}$ che in esso sia $|\pi(xy) - \mathring{y}'(x)| < \sigma$, tuttavia quando y' varia da $-\infty$ a $+\infty$ non si può dalla condizione $\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y') > 0$ dedurre la $\mathcal{E}(xy\,;\pi(xy)\,y') > 0$, nè

(1) Questi Rendiconti, pag. 425. Nella presente Nota per maggiore comodità la numerazione dei § e delle formule continua quella della Nota precedente.

(2) Cioè, se $y = Y(x)$ è l'equazione dell'estremale del campo che passa per il punto xy, si ponga $\pi(xy) = Y'(x)$: i tedeschi chiamano tale funzione Gefällsfunktion.

viceversa. Esso esprime quindi una nuova condizione sufficiente per il minimo: ed anzi a me pare che il *nuovo criterio* che viene pertanto da noi enunciato, presenti qualche vantaggio *pratico*, in quanto per applicarlo non occorre il calcolo della funzione $\pi(xy)$ per i punti che non appartengano all'estremale che si studia [1].

Non mancheremo di notare del resto che evidentemente *sia il criterio ordinario, che questo nostro sono certo soddisfatti se il problema è regolare, e cioè se è* $f''_{y'^2}(xyy') > 0$ *qualunque sia* y'.

5. Per dimostrare questo nuovo teorema non si può senz'altro seguire il ragionamento che usammo nel n. 3. Perchè è vero che le condizioni (2) $(3)^{bis}$ si possono ancora scrivere dicendo che è soddisfatta la (13) qualunque sia y': ma ciò non basta, perchè il numero $M_{\rho'}$ che compare in (23) nel formare la limitazione per λ_4, può crescere oltre ogni limite col crescere di ρ': e con esso crescerà H.

Per superare tale difficoltà fissiamo un numero r' arbitrario; e presa una qualunque curva $\mathfrak{C}$ chiamiamo χ l'insieme di punti di $(x_1\, x_2)$ in cui è $|\eta'| < r'$, χ_1 l'insieme complementare in cui $|\eta'| \geq r'$. È noto che potremo parlare — almeno quando gli integrali si prendano nel senso di Lebesgue — di integrali estesi ai campi χ e χ_1.

Riprendiamo, ciò posto, la formula (8) e trasformiamola subito col fare la posizione (16): avremo aggiungendo e togliendo $\frac{1}{2} R\eta'^2$, colla solita trasformazione di Jacobi:

$$\Delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[\mathcal{E}(xy\,;\, \overset{\circ}{y}' y') - \frac{1}{2} R(u'^2 p^2 + 2\eta u' p') \right] dx + \tag{26}$$
$$+ \int_{x_1}^{x_2} (\lambda_1 \eta^3 + \lambda_2 \eta^2 \eta')\, dx\,.$$

Spezziamo il primo di questi integrali in due parti, l'uno esteso a χ, e l'altro a χ_1: per quanto riguarda il primo scriveremo procedendo come al n. 3 e mantenendo quelle stesse notazioni,

$$\int_\chi \left[\mathcal{E}(xy\,;\, \overset{\circ}{y}' y') - \frac{1}{2} R(u'^2 p^2 + 2\eta u' p') \right] dx = \tag{27}$$
$$= \int_\chi \left[\frac{1}{2} R + \lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta' \right] u^2 p'^2\, dx + \int_\chi (\lambda_3 \eta + \lambda_4 \eta')\, (u'^2 p^2 + 2\eta u' p')\, dx$$

[1] Nel caso degli integrali sotto forma parametrica che studieremo nelle prossime Note troveremo una più perfetta uniformità coi risultati dell'ordinaria teoria.

Per quanto riguarda invece il secondo scriveremo

$$\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y')-\frac{1}{2}\mathrm{R}(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx=$$

$$\int_{\chi_1}\frac{\mu}{2}u^2p'^2\,dx+\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y')-\frac{\mu}{2}u^2p'^2-\frac{1}{2}\mathrm{R}(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx. \tag{28}$$

Od infine se poniamo

$$\begin{aligned} &\Lambda_3=\lambda_3 \quad \Lambda_4=\lambda_4 \qquad \mathrm{E}_1=\frac{1}{2}\mathrm{R}+\lambda_3\eta+\lambda_4\eta' \quad \text{in } \chi \\ &\Lambda_3=0 \quad \Lambda_4=0 \qquad \mathrm{E}_1=\frac{\mu}{2} \qquad\qquad\qquad\quad \text{in } \chi_1 \end{aligned} \tag{29}$$

potremo, sostituendo (27) (28) in (26), scrivere

$$\Delta\mathrm{I}=\int_{x_1}^{x_2}\mathrm{E}_1u^2p'^2\,dx+$$

$$+\int_{x_1}^{x_2}\left[\lambda_1\eta^3+\lambda_2\eta^2\eta'+(\Lambda_3\eta+\Lambda_4\eta')(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx+ \tag{30}$$

$$+\int_{\chi_1}\left[\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y')-\frac{\mu}{2}\eta'^2+\left(\frac{\mu}{2}-\frac{1}{2}\mathrm{R}\right)(u'^2p^2+2\eta u'p')\right]dx.$$

Quanto ai primi due integrali si tratteranno come quelli del n. 3. Infatti per (29) si avrà sempre $\mathrm{E}_1>\frac{\mu}{2}$, mentre per il secondo integrale ove, come precedentemente, si supponga $|\eta|\leq r$ varanno ancora limitazioni della forma (21), (22), (23), perchè Λ_4 è nulla tranne che in χ dove è uguale a λ_4 e dove appunto è $|\eta'|\leq r'$, e $|y'|\leq\varrho_1'+r'$.

Quindi avremo, analogamente a (24):

$$\int_{x_1}^{x_2}\left\{\mathrm{E}_1u^2p'^2+\lambda_1\eta^3+\lambda_2\eta^2\eta'+(\Lambda_3\eta+\Lambda_4\eta).(u'^2p^2+2\eta u'p')\right\}dx> \tag{31}$$

$$>\left(\frac{\mu}{2}m_1^2-r\mathrm{H}\right)\int_{x_1}^{x_2}p'^2\,dx\,.$$

Per quanto riguarda l'ultimo integrale di (30) osserveremo che per (13)

$$\mathcal{E}(xy\,;\mathring{y}'y')-\frac{\mu}{2}\eta'^2\geq\frac{\mu}{2}\eta'^2\,;$$

e che, se supponiamo $\mathrm{R}<\mathrm{M}$ $(\geq\mu)$, è

$$\left|\left(\frac{\mu}{2}-\frac{1}{2}\mathrm{R}\right)(u'^2p^2+2\eta u'p')\right|=\left|\frac{\mu}{2}-\frac{\mathrm{R}}{2}\right||2p\eta'u'-u'^2p^2|\leq$$

$$\leq\frac{1}{2}(\mathrm{M}-\mu)\frac{r}{m_1}m_3\left(2|\eta'|+\frac{rm_3}{m_1}\right).$$

Onde segue

$$\mathcal{E}(xy\,;\,\mathring{y}'y') - \frac{\mu}{2}\eta'^2 + \frac{1}{2}(\mu - \mathrm{R})\,(u'^2p^2 + 2\eta u'p') \geq$$

(32)

$$\geq \frac{\mu}{2}\eta'^2 - \alpha r|\eta'| - \beta r^2$$

dove

$$\alpha = (\mathrm{M} - \mu)\frac{m_3}{m_1} \qquad \beta = \frac{1}{2}(\mathrm{M} - \mu)\frac{m_3^2}{m_1^2}$$

sono due costanti positive. Ma ricordiamo che in χ_1 è $|\eta'| \geq r'$, ne segue che, se

(33)

$$r \leq \frac{\mu r'}{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 2\beta\mu}},$$

l'integrando del secondo integrale di (30) è essenzialmente positivo.

Vale quindi ancora una formula analoga a (24)

(34)

$$\Delta\mathrm{I} > \left(\frac{\mu}{2}m_1^2 - r\mathrm{H}\right)\int_{x_1}^{x_2} p'^2\,dx$$

e quindi se oltre a (33) è pure $r < \dfrac{m_1^2\mu}{2\mathrm{H}}$ è $\Delta\mathrm{I} \geq 0$ c. v. d.

Osservazione. — Le formule (24) e (34) sono entrambe capaci di dimostrare anche qualcosa di più: e precisamente di dimostrare il teorema di Osgood: invero se per un conveniente valore x è $|\eta(c)| = |y(c) - \mathring{y}(c)| = \alpha$ avremo

$$\int_{x_1}^{x_2} p'^2(x)\,dx \geq \int_{x_1}^{c} p'^2(x)\,dx \geq \frac{p^2(c)}{c - x_1} \geq \frac{\eta^2(c)}{(c - x_1)\,u^2} \geq \frac{\alpha^2}{(c - x_1)\,m_1^2};$$

onde segue che $\Delta\mathrm{I}$ diviene infinitesima di ordine minore o uguale al secondo rispetto al valore che η prende per un qualunque valore prefissato c di x [1].

[1] Cfr. Hadamard, loc. cit., pag. 479; Osgood, Trans. of the American Math. Society, tomo III (1901).

Meccanica. — *Sulle equazioni del De Saint-Venant relative alle deformazioni finite.* Nota di Umberto Crudeli, presentata dal Socio E. Almansi.

Il simbolo A_{lm}, nelle equazioni del De Saint-Venant date nella Nota precedente, rappresenta il complemento algebrico di a_{lm} nel *e diviso pel* discriminante relativo alla forma

$$(1 - 2\varepsilon_{xx})\,dx^2 + \cdots - 4\varepsilon_{xy}\,dx\,dy - \cdots$$

Le parole in corsivo dovevano figurare nella stampa della Nota precedente.

Geodesia. — *Sulle rappresentazioni isodromiche.* Nota di Corradino Mineo, presentata dal Corrisp. A. Venturi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Sul moto proprio di* BD + 4° 4879. Nota di G. Abetti, presentata dal Socio E. Millosevich.

La differenza fra le coordinate di BD 4° 4879 = AG Alb 7811 e BD 4° 4879 = AG Alb 7817 che ebbi occasione di misurare nell'agosto scorso all'equatoriale Steinheil-Cavignato per determinare la posizione di una « anonima », non risultava in accordo con quella catalogata in AG Albany; ed allora per ulteriore confronto presi insieme anche la 4° 4885 = AG Alb 7830, e pregai inoltre che fosse fatta una verifica all'equatoriale di Amici in Arcetri. Là mio padre confrontava la 4°4879 con le stelle 4° 4878 e 4° 4880 ed a lui parimente risultava di tutta evidenza il moto proprio notevole della 4° 4879.

Indotto allora a cercare le sue posizioni nei varî cataloghi, trovai: che in Kli (pag. XXVIII) è notato il disaccordo della sua ascensione retta con quella di Alb; che nel *Fehlerverzeichniss* di Ristenpart (pag. 230) le è attribuito un moto proprio

$$\mu_\alpha = +\,0^s.023 \quad , \quad \mu_\delta = -\,0.''41 \quad ;$$

che in Bm_3, oltre alla posizione osservata (N. 538), si ha il moto proprio, dedotto dal confronto con Kli e Alb,

$$\mu_\alpha = +\,0^s.0267 \pm 22 \quad , \quad \mu_\delta = -\,0''.184 \pm 28 \ .$$

Oltre a ciò, di tutte le dette stelle vi sono posizioni recenti negli annali di Abbadia (vol. VI, VII, VIII, IX).

Ridotte le coordinate di esse all'equinozio 1911, e tenuto conto delle correzioni sistematiche in α e in δ, della equazione di splendore e dei pesi di Auwers, si ha la seguente tabella:

CATALOGO		EPOCA	ASCENSIONI RETTE				DECLINAZIONI			
			1911	Rid.	Oss.	Peso	1911	Rid.	Oss.	Peso
			$*_1$ BD $+4°$ 4878 gr. 8.6							
			h m s	s			° ′ ″	″		
1. Bo VI		1861.8	22 30 32.59	— 0.04	3	0.4	+ 5 5 17.9	— 0.3	3	0.4
2. Rbg	5194	1877.3	32.70	+ 0.01	4	1.0	17.1	+ 0.2	4	1.4
3. Alb	7811	1880.7	32.74	— 0.05	2	0.7	16.3	+ 0.2	2	0.4
4. Lpz II	11313	1885.5	32.74	— 0.07	3	1.2	17.9	+ 0.1	3	0.9
5. Abbadia VII, VIII		1908.4	32.78	—	2	—	18.1	—	2	—
			$*_2$ BD $+4°$ 4879 gr. 8.3							
1. Kli	6256	1861.8	22 31 4.59	— 0.04	1	0.1	+ 4 55 15.9	— 0.5	1	0.1
2. Alb	7817	1880.7	5.26	— 0.05	2	0.7	9.6	+ 0.2	2	0.4
3. Bm_3	538	1903.9	5.80	—	2	—	5.6	—	2	—
4. Abbadia VI a IX		1908.3	5.92	—	5	—	4.7	—	5	—
			$*_3$ BD $+4°$ 4880 gr. 8.5							
1. $Mü_1$	31252	1843.7	22 31 30.56	0.00	1	0.1	+ 5 8 17.9	— 0.4	1	0.1
2. Kli	6259	1861.8	30.40	— 0.04	1	0.1	16.3	— 0.5	1	0.1
3. Alb	7820	1879.7	30.58	— 0.06	2	0.7	15.9	+ 0.2	2	0.4
4. $Mü_2$	12578	1884.7	30.52	0.00	1	0.2	15.8	— 0.4	1	0.2
5. Lpz II	11319	1886.2	30.58	— 0.07	4	1.6	15.7	+ 0.2	4	1.1
6. Abbadia VI a VIII		1907.8	30.52	—	4	—	16.7	—	4	—
			$*_4$ BD $+4°$ 4885 gr. 9.0							
1. Alb	7830	1880.4	22 33 39.59	— 0.06	3	0.9	+ 4 43 25.3	+ 0.2	3	0.6
2. Abbadia VI		1906.9	39.55	—	2	—	25.2	—	2	—

Le misure fatte ad Arcetri e a Roma (Collegio Romano) sono:

		$*_2 - *_1$			
Arcetri	1911.6	$\Delta\alpha$	$+ 33^s.187$	$\Delta\delta$	$-10' 14''.47$
CR.	1911.6	»	$+ 33.262$	»	$-10 \quad 14.50$
		$*_3 - *_2$			
Arcetri	1911.6	$\Delta\alpha$	$+ 24^s.536$	$\Delta\delta$	$+13 \quad 11.33$
		$*_4 - *_2$			
CR.	1911.6	$\Delta\alpha$	$+2^m 33^s.540$	$\Delta\delta$	$-11 \quad 38.50$

Combinando convenientemente le epoche e le differenze delle coordinate di $*_2$ colle altre tre stelle, si ottiene il moto relativo di $*_2$ rispetto alle altre tre, come segue:

	$*_2 - *_1$			
Bo VI, Kli, Alb	1875.7	$+ 32^s.383$	1874.4	$-10' 5''.20$
Abbadia, Arcetri, CR.	1910.5	$+ 33.196$	1910.5	$-10 \quad 14.11$
I $\mu_2 - \mu_1$ =	$+ 0^s.0234$	peso 2.2	$- 0''.247$	peso 1.9
	$*_3 - *_2$			
Kli, Alb	1877.8	$- 25^s.387$	1876.0	$-13' 4''.83$
Abbadia, Arcetri	1909.8	$- 24.569$	1909.8	$-13 \quad 11.33$
II $\mu_3 - \mu_2$ =	$+ 0.0256$	peso 1.3	$- 0.203$	peso 0.9
	$*_4 - *_2$			
Alb	1880.7	$- 2^m 34^s.318$	1880.7	$+11' 44''.31$
Abbadia, CR.	1910.0	$- 2 \quad 33.586$	1910.0	$+11 \quad 39.00$
III $\mu_4 - \mu_2$ =	$+ 0.0250$	peso 1.4	$- 0.181$	peso 0.9

Mentre $*_3$ e $*_4$ non hanno moto proprio sensibile nell'intervallo di tempo considerato, così che la differenza di moto proprio fra $*_2$ e $*_3$ e fra $*_2$ e $*_4$ è tutta imputabile a $*_2$, ha luogo invece per $*_1$, come si deduce trattando coi minimi quadrati le posizioni raccolte qui sopra, il seguente moto proprio: $\mu_1 \quad +0^s.0039 \quad , \quad +0''.020$.

Aggiungendo questo valore a $\mu_2 - \mu_1$, si ha:

IV $\quad \mu_2 = +0^s.0273$ peso 2.2 , $-0''.227$ peso 1.9;

ed infine il medio pesato dei tre valori II, III, IV dà per il moto proprio di BD + 4° 4879:

$$\mu_\alpha = +0^s,0262 \pm 0^s.0006 \quad ; \quad \mu_\delta = -0''.210 \pm 0''.011$$

Chimica. — *Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide, in rapporto colla temperatura.* Nota I. di M. Amadori e G. Pampanini (1), presentata dal Socio G. Ciamician.

Introduzione. — È noto da tempo che la capacità delle sostanze di dare fra loro soluzioni solide è, a parità di altre condizioni, dipendente dalla temperatura, e cresce col crescere di questa (2). Per alcune coppie di sostanze è noto che mentre esse dalle loro miscele fuse dànno cristalli misti in tutti i rapporti od in rapporti larghissimi, dalle loro soluzioni acquose cristallizzano pure o quasi; i cristalli misti formati ad alta temperatura si sciudono per raffreddamento lento e possono essere portati a bassa temperatura solo in istato labile. Particolarmente ben studiate sotto questo punto di vista sono state le tre coppie cloruro sodico - cloruro potassico, bromuro sodico - bromuro potassico e ioduro sodico - ioduro potassico da Kurnakow e Žemczužnij (3) e la coppia nitrito sodico - nitrato sodico da Bruni e Meneghini (4).

Mancano però finora studî sistematici su tale argomento la cui importanza non ha bisogno di esser dimostrata.

Il presente lavoro si propone di studiare le condizioni di miscibilità allo stato solido dei tre sali KCl, KBr e KI dalle loro miscele binare fuse e dalle loro soluzioni acquose miste. Tali sali si prestano bene per il loro grado di isomorfismo e per il fatto che dall'acqua cristallizzano anidri.

Vennero studiate le tre coppie KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI valendosi del metodo dell'analisi termica per le alte temperature, del metodo della solubilità per le basse temperature.

Questi tre sistemi erano già stati studiati per fusione da Ruff e Plato (5), ma in modo incompleto, prendendo solo in considerazione le temperature d'inizio di cristallizzazione, senza curarsi della natura dei cristalli che si separano e dei fenomeni che avvengono durante la cristallizzazione e il raffreddamento successivo. Esperienze sommarie furono compiute in modo analogo da Le Chatelier per la coppia cloruro-ioduro (6).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Vedi p. es.: Tammann, Zeitschr. anorg. Chem., *53*, 446 (1907); Bruni, *Feste Lösungen und Isomorfismus* Leipzig 1908, pp. 55 e 117.

(3) Zeitschr. anorg. Chem., *52*, 186 (1907).

(4) Zeitschr. anorg. Chem., *64*. 193 (1909).

(5) Berichte, *36*, 2357 (1903).

(6) C. R. *118*, 350 (1894).

A bassa temperatura solo per il primo sistema Fock (1) aveva fatto una serie completa di esperienze di solubilità; per gli altri due sistemi si limitò a esperienze sommarie, più che altro di natura qualitativa.

Non privo di interesse appariva quindi lo studio razionale della miscibilità di queste tre coppie di sali ad alta ed a bassa temperatura. In questa prima Nota sono esposte le ricerche eseguite riguardo al comportamento delle loro miscele binarie a bassa temperatura e ai loro rapporti di solubilità in acqua.

I. **Ricerche di solubilità.** — In base ai principî esposti da B. Roozeboom (2) abbiamo studiato per ciascuna coppia di sali la composizione di varie soluzioni e dei cristalli con esse in equilibrio. Quantità in proporzioni variabili dei due sali, tali da formare circa 50 cc. di soluzione, venivano sciolte in piccole bevute della capacità di 75 cc. nella quantità sufficiente di acqua e quindi evaporate a lieve calore fino a incipiente cristallizzazione. Le bevute venivano poste allora in un grande termostato di Ostwald tenuto a 25° e agitate continuamente per 15-20 giorni in modo che si stabilisse perfetto aquilibrio tra la soluzione e i cristalli al fondo. Di ogni soluzione prelevavamo circa 5 cc. Il peso della soluzione ed il peso del residuo secco a 140° ci davano il peso dell'acqua solvente e il peso della quantità totale dei due sali sciolti. Si procedeva quindi all'analisi del residuo d'evaporazione. Analogamente venivano analizzati i cristalli di fondo dopo averli separati dall'acqua madre per filtrazione alla pompa, e lavati rapidamente 4-5 volte per allontanare l'acqua madre.

Per tutte le soluzioni e per tutti i cristalli di fondo venne sempre eseguita l'analisi indiretta titolando gli alogeni con il metodo di Volhard su una parte aliquota. Quando questo metodo non sembrava sufficiente, specialmente quando la quantità dell'un sale era in eccesso rilevante rispetto all'altro, si ricorse ad altri metodi diretti di determinazione, come verrà indicato per ogni singolo caso. I dettagli analitici verranno esposti altrove.

La solubilità dei sali puri in acqua, in 100 gr. acqua a 25°:

KCl	gr. 36.12	;	mgr mol	484.2
KBr	» 68.47	;	»	574.8
KI	» 149.26	;	»	898.4

è in buon accordo con i valori che si ottengono interpolando le solubilità a 20° e a 30° (3): la solubilità del cloruro potassico a 25° secondo Van 't Hoff e Meyerhoffer (4) è 488 mgr mol (= 36.38 gr.) in 100 gr. d'acqua, secondo Jänecke (5) 35.5 gr. (= 476 mgr mol.): il nostro valore è intermedio.

(1) Zeitschr. f. Krystall., *28*, 358 (1897).
(2) Zeitschr. f. phys. Chem., *8*, 504 (1891).
(3) Landolt Börnstein Tabellen, 3ª edizione, pp. 543, 542, 545.
(4) Zeitschr. f. phys. Chem., *49*, 315 (1904).
(5) Zeitschr. f. anorg. Chem. *71*, 2 (1911).

1. KCl-KBr.

I dati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

$t = 25°$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgr. molecole		% KCl		% KCl	
	KCl	KBr	KCl	KBr	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	68.47	0.0	574.8	0.00	0.00	0.00	0.00
2	5.43	62.26	72.8	522.7	8.01	3.90	12.21	6.08
3	8.46	58.50	110.8	491.2	12.64	8.30	18.76	12.63
4	12.48	52.45	167.3	440.3	19.23	13.09	27.53	19.38
5	17.17	45.42	230.2	381.4	27.44	23.02	37.65	32.32
6	20.18	40.53	270.5	340.2	33.24	44.77	44.30	56.42
7	21.23	38.70	284.6	324.9	35.43	50 93	46.70	62.36
8	24.21	31.53	324.5	264.7	43.33	74.43	54.97	82.29
9	25.88	26.62	346.9	223.5	49 29	80.98	60.81	87.20
10	31.02	12.94	415.8	108.8	70.56	92.48	79.28	95.16
11	36.12	0.00	484.2	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

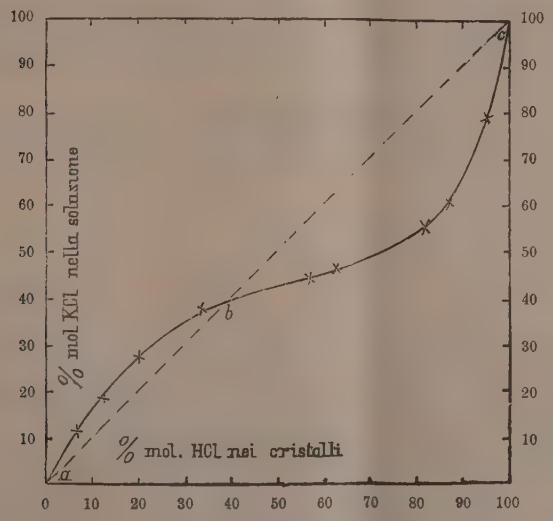


FIG. 1.

La figura 1 rappresenta graficamente la relazione tra la composizione nella soluzione e quella dei cristalli con essa in equilibrio: sull'asse delle ascisse è riportato il % molecolare di cloruro nei cristalli, sull'asse delle ordinate il % molecolare di cloruro presente nella quantità totale di sostanza sciolta. La curva che ne risulta è continua, quindi già a 25° la miscibilità

dei due sali è completa. Parte della curva giace a sinistra, parte a destra della diagonale che viene tagliata a una concentrazione di 40 mol. % di KCl nei cristalli e nella soluzione: solo in questo punto *b* cristalli e soluzione hanno uguale rapporto tra cloruro e bromuro; al disotto di esso la soluzione rispetto ai cristalli è più ricca di cloruro, al disopra sono più ricchi in cloruro i cristalli.

Nella figura 2 è descritta l'isoterma di solubilità a 25° della coppia KCl-KBr. Sulle ascisse è riportato il numero di mgr. mol. di bromuro sciolte

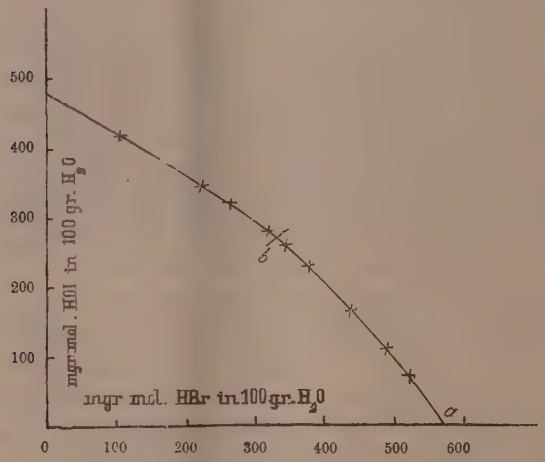


Fig. 2.

in 100 gr. di acqua, sulle ordinate il numero di mgr. mol. di cloruro sciolte in 100 gr. di acqua. Il punto *b*, di cui si disse sopra, coincide colla massima solubilità totale (610 mgr. mol. in 100 gr. di acqua).

Come abbiamo detto più sopra questa coppia di sali era già stata studiata da Fock: per ciò che riguarda il tratto *bc* (fig. 1) le nostre esperienze e le nostre conclusioni accordano con quelle di Fock: non crediamo al contrario giustificato il riserbo di Fock circa l'esistenza di soluzioni solide per concentrazioni da 0 a 8 mol. % di cloruro non avendo egli potuto preparare cristalli aventi una concentrazione inferiore a 8 mol. % di cloruro. Dalle presenti ricerche risulta che da noi vennero già ottenuti cristalli con minor contenuto di cloruro (6 mol. %) e che la curva lascia prevedere in modo non dubbio il suo prolungamento fino a 0 mol. %.

2. KBr-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente:

$t = 25°$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso % KCl		Concentrazioni molecolari KCl %	
	grammi		mgr. molecole					
	KCl	KI	KCl	KI	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	149.26	0.0	898.4	0.00	0.00	0.00	0.00
2	18.54	130.61	155.7	786.2	12.43	11.21	16.52	14 98
3(*)	21.88	127.31	183.7	766.3	14.67	14.17	19.34	18.72
4	22.15	127.10	186.0	756.1	14.84	13.77	19.56	18.22
5	29.62	119.00	248 7	716.4	19.93	25.72	25.77	32.57
6(*)	29.72	120.23	249.5	723.5	19.82	20.65	25.64	26.63
7	30.25	119.20	254.0	716.6	19.90	57.45	25.73	65.32
8	30.08	119.52	252.5	719.3	20.12	86.95	25.98	90.28
9(**)	34.14	95.36	286.6	574.0	26.36	93.23	33.79	95.05
10(**)	41.34	67.62	347.1	407.1	37.94	94.28	46.02	95.84
11(**)	42.32	66.63	355.3	401.1	38.84	94.98	46.96	96.35
12(**)	53.21	35.92	446.7	216.2	59.74	96.30	67.42	97.32
13	68.47	0.00	574.8	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

(*) L'ioduro contenuto nella soluzione e nei cristalli venne anche determinato titolando l'iodio messo in libertà da allume ferrico e acido solforico concentrato.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche con il metodo precedente.

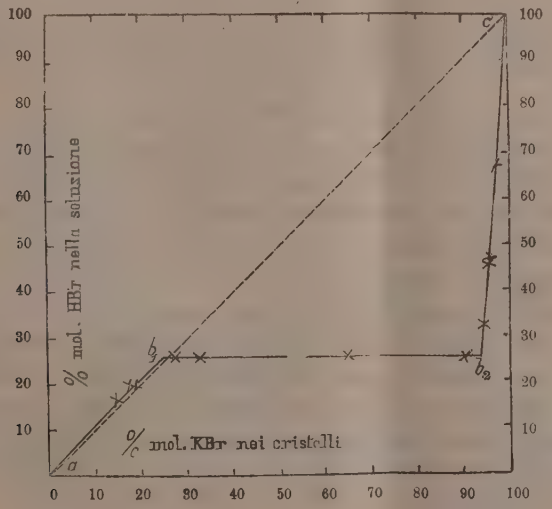


Fig. 3.

La fig. 3 rappresenta graficamente la relazione fra la composizione dei cristalli e quella della soluzione. La curva non è continua e si mantiene

parallela all'asse delle ordinate per concentrazioni da 25 a 94 mol. % di bromuro nei cristalli: quando la composizione dei cristalli varia entro questi limiti, il rapporto tra i due sali nella soluzione si mantiene costante (26 mol. % di bromuro), mentre quando la composizione dei cristalli varia da 0 a 25 e da 94 a 100 mol. % di bromuro a ogni composizione dei cristalli corrisponde un diverso rapporto nella soluzione. Ciò indica che la miscibilità allo stato solido presenta una lacuna nell'intervallo suddetto $b_1 b_2$. I cristalli al fondo che presentano una composizione intermedia tra 25 e 94

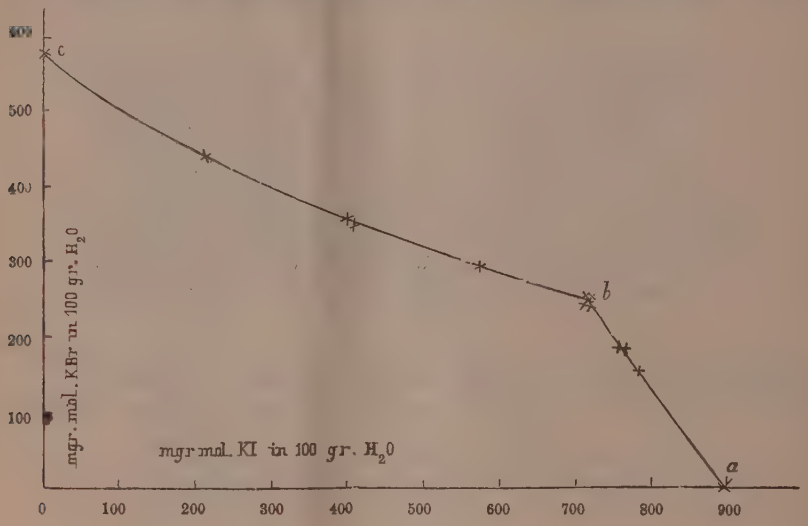


Fig. 4.

mol. % di bromuro non sono omogenei, ma sono un miscuglio in proporzioni variabili dei due cristalli misti limiti, gli uni di concentrazione 25 mol. %, gli altri di concentrazione 94 mol. %. Al disotto di b_1 la soluzione è più ricca di bromuro rispetto ai cristalli, al disopra di b_2 sono più ricchi in bromuro i cristalli.

L'isoterma di solubilità (fig. 4) non è continua ma è composta di due curve ab_1 e $b_2 d$: il loro punto d'incontro è quello della concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti limiti: a questa concentrazione il numero totale di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua raggiunge il suo massimo valore (955 mgr. mol.). Lungo ab la composizione dei cristalli al fondo varia da 0 a 25 mol. % di bromuro, lungo bc da 0 a 6 mol. % di ioduro (1).

(1) Secondo Fock la miscibilità tra bromuro e ioduro avrebbe luogo per concentrazioni da 0 a 38% (corr. a 46 mol. %) di bromuro; la miscibilità tra cloruro e ioduro sarebbe nulla: i risultati di Fock possono trovar spiegazione nel non aver egli fatto lo studio completo dei due sistemi.

3. KCl-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente.

$t = 25°$

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso °/₀ KCl		Concentrazioni molecolari °/₀ KCl	
	grammi		mgr. molecole					
	KCl	KI	KCl	KI	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	0.00	149.26	0.0	898.5	0.00	0.00	0.00	0.00
2 (*)	4.06	144.03	54.4	866.8	2.74	circa 1	5.90	circa 2.2
3 (*)	4.51	142.01	60.4	854.9	3.08	1.64	6.61	3.57
4 (*)	7.63	137.79	102.3	829.5	5.25	2.23	10.96	4.83
5 (*)	11.36	132.60	152.3	798.3	7 88	41.94	16.02	61.67
6	11.61	133.02	155.7	800.9	8.00	18.32	16.27	33.31
7	11.74	133.90	157.4	806.0	8.05	93 86	16.34	97.15
8 (**)	15.10	105.91	202.4	637.6	12.48	98.37	24.10	99.24
9 (**)	19.64	68.22	263.3	410.7	22.35	98.58	39.06	99.41
10 (**)	23.75	43.89	318.4	264.2	34.59	98.81	54.08	99.46
11 (**)	29.56	23.83	396.2	143.4	55.36	99.20	73.42	99.64
12 (**)	31.38	14.83	420.0	89 2	67.86	99.30	82.47	99.69
13	33.65	7.11	451.1	42.8	82 56	99.75	91.33	99.88
14	36.12	0.00	484.2	0.0	100.00	100.00	100.00	100.00

(*) Il cloruro presente nei cristalli e nella soluzione venne anche determinato (qualitativamente per l'esperienza Nr. 2) come sale d'argento dopo scomposizione dell' ioduro con nitrito sodico.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche per scomposizione con allume ferrico e acido solforico concentrato.

Le figure 5 e 6 rappresentano rispettivamente la relazione tra la composizione dei cristalli e della soluzione, e la isoterma di solubilità a 25°.

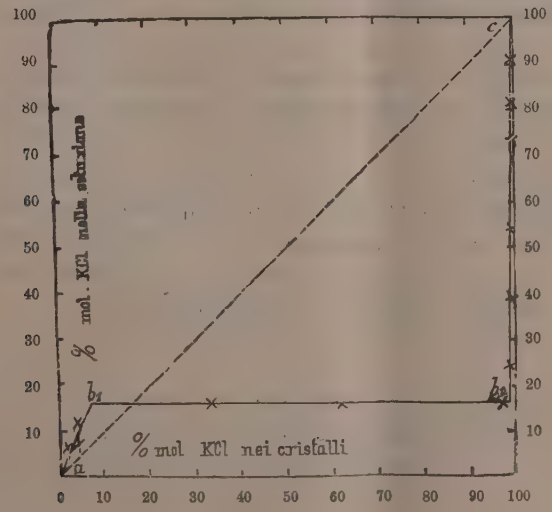


Fig. 5.

L'andamento generale è analogo a quello del sistema precedente. Per questa coppia di sali la solubilità allo stato solido è assai più limitata, cioè da 0 a 7 mol. % di cloruro e da 0 a 1 mol. % di ioduro. La concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti è di 16 mol. % di

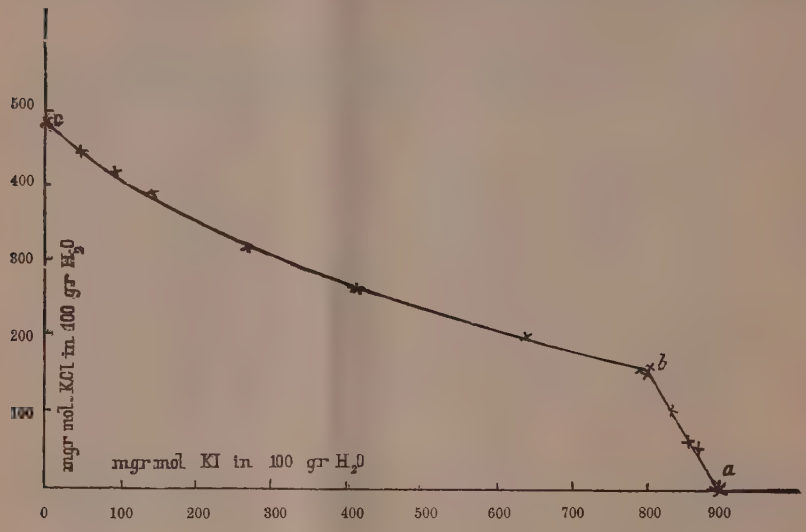


Fig. 6.

cloruro e corrisponde a un numero massimo di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua (945 mgr. mol.).

Il comportamento delle tre coppie ad alta temperatura e le conclusioni saranno esposte in una prossima Nota.

Chimica. — *Nitroderivati e nitroidrazoni.* Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *L'essenza di Seseli Bocconi* (1). Nota preliminare di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Socio E. Paternò.

La pianta dalla quale abbiamo estratta l'essenza, fu raccolta nell'isola di Carloforte (Sardegna) e precisamente nella località rivolta a settentrione, detta « Tacche gianche ».

La Seseli Bocconi (Ombrellifera) vi cresce allignando nelle commessure delle roccie.

Queste sono trachiti grigie a picco sul mare, completamente prive di vegetazione, all'infuori, appunto, della Seseli Bocconi e del *Crithmum maritimum*, altra pianta assai affine alla prima.

L'estrazione dell'essenza venne fatta a fine luglio-agosto sopra piante prive di fiori, mettendo insieme radici, steli e foglie.

Ci riserbiamo però di esaminare, appena ci sarà possibile, l'essenza dei fiori e dei frutti.

La pianta fu sottoposta a distillazione in corrente di vapore nell'apparecchio che già ci servì per l'estrazione dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* Linn., nello scorso anno. La resa migliore la ottenemmo limitando la pressione del vapore a $\frac{1}{2}$-1 atmosfera. Kg. 100 di erba ci diedero gr. 295 di essenza, come si vede, una resa discreta, sebbene non paragonabile a quella del *Bupleurum*. La maggior parte dell'essenza si ritrae dalle foglie e dagli steli, poichè le radici ne contengono pochissima. Abbiamo osservato ch'essa è della medesima natura in tutte le parti della pianta.

Il materiale che abbiamo potuto raccogliere per riunire i dati esposti nella presente Nota, ammontava a circa gr. 750.

L'essenza integrale è un olio giallognolo con riflessi verdastri, di odore non sgradevole, quantunque alquanto stupefacente. Essa ridistilla totalmente in corrente di vapore.

Le sue costanti fisiche sono le seguenti:

Peso specifico: 0,8475 $(T = 27°)$;

$$\alpha d \text{ da } + 4.289 \text{ a } + 5.887;$$
$$Nd \text{ da } 1.4637 \text{ a } 1.4673.$$

È perciò assai più leggera dell'acqua, e dotata di un piccolo potere rifrangente. Scaldata in tubo chiuso per due ore a 240° si ispessisce alquanto. È abbastanza solubile in alcool, pochissimo in acqua.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Costanti chimiche e saggi preliminari. — L'essenza colora rapidamente il reattivo di Schiff e si combina parzialmente col bisolfito sodico.

La soluzione in anidride acetica si colora intensamente in rosso vinoso quando vi si aggiunga una goccia di acido solforico concentrato.

Prova dei fenoli. — Cmc. 10 di essenza si agitano in una canna di vetro graduata contenente cmc. 40 di una soluzione al 15 % di KOH e dopo che l'intiera massa si è trasformata in emulsione, si lascia in riposo. In capo ad una quindicina di giorni l'essenza si è di nuovo nettamente separata ridotta nel suo volume di appena $^{2}/_{10}$ di cmc., ciò che denota la completa, o quasi, assenza di fenoli. La reazione è leggermente acida. Per saturare l'acidità libera di un centimetro cubo, occorrono mgr. 0,77 di KOH. Abbastanza notevole è la quantità di eteri e di alcooli, come risulta dal seguente quadro.

	Acetato %	Alcool %	Alcool originario %
Indice saponificazione 51.77	18.12	14.26	14.80
Indice acetilazione 68.56	23.29	18.86	19.97

I componenti principali. Azione del bisolfito di sodio. — Grammi 450 di essenza ridistillata in corrente di vapore, si sbattono per tre giorni in agitatore meccanico con egual volume di alcool e con circa 1200 cmc di soluzione di bisolfito al 35 %. Dopo molte ore si forma un composto solido, che poi lentamente si separa cristallino in piccoli aghetti.

Il prodotto raccolto sul filtro e lavato con alcool (in cui però, si scioglie abbastanza facilmente) si riscalda leggermente con soluzione di carbonato sodico: così esso si decompone, liberando un olio leggero, incoloro, che tramanda un odore acuto, stupefacente, che ricorda quello del citriolo maturo. Possiede un indice di rifrazione pari a 1.4488. Notiamo subito che, per la sua piccola quantità, non potè essere distillato e quindi, dubitando della sua purezza, non ne fu eseguita l'analisi. Abbiamo, tuttavia, raccolti intorno ad esso i seguenti fatti:

Esso colora istantanea il reattivo di Schiff, si ricombina molto rapidamente col bisolfito sodico, dando un composto bisolfitico notevolmente solubile in acqua; riduce il nitrato di argento ammoniacale, dà un semicarbazone dapprima oleoso, che col tempo diviene cristallino e fonde a circa 178°; reagisce colla fenilidrazina formando un olio rosso cupo, che finora non accenna a cristallizzare.

L'insieme del comportamento dell'olio, dimostra che nell'essenza è contenuto un composto o composti a funzione carbonilica, molto probabilmente *aldeidico*.

Le acque separate dal composto bisolfitico suddetto, estratte con etere parecchie volte, per liberarle dall'essenza discioltavi e decomposte con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore. Si ottiene così un olio leggero, notevolmente solubile in acqua, dalla quale, però, si estrae con etere. Esso possiede i caratteri di questo ottenuto dal bisolfito, onde lo riteniamo identico con questo.

La proporzione in cui questo si trova è piccola giacchè dai 750 cmc. di essenza estratta ne abbiamo ottenuto circa 6-7 grammi, non ancora ben purificata.

La parte di essenza che non ha reagito col bisolfito, venne lavata con carbonato sodico e con acqua. Il carbonato che servì a questo scopo come pure quello usato per il trattamento del bisolfito del composto carbonilico, assume una evidente colorazione rosea che compare per acidificazione. L'essenza, lavata e seccata con solfato sodico, si distillò frazionalmente. La distillazione si fece su di una parte a pressione ordinaria, su di un'altra a pressione ridotta ed in entrambi i casi vennero esaminate le proprietà fisiche delle diverse frazioni.

Distillazione a pressione ordinaria. — Cmc. 50 di essenza si distillano in un palloncino Brühl a tre bolle, scaldando in bagno di lega.

Si hanno le seguenti frazioni che, con le relative proprietà fisiche, sono qui sotto segnate:

	Punto ebollizione	Potere rotatorio		Nd
		Concentrazione	αd	
A	164°	39.954	— 5°.84	1.4672
B	168°-69°	41.06	— 1°.02	1.4652
C	172°	34.812	+ 6°.77	1.4675
D	177°	25.37	+ 13°.16	1.4684
E	178°	27.62	+ 18°.57	1.4655
F	Residuo giallo, vischioso.			

Il residuo è solubile in etere e dalla soluzione eterea precipita con alcool giallastro, pecioso.

N. B. I poteri rotatori sono determinati in soluzione alcoolica.

Distillazione a pressione ridotta. — Si fece con l'apparecchio da noi ideato e costruito (1). Si scaldò in bagno ad olio alla pressione di 10 mm.

(1) Rendiconti dei Lincei. Vol. XX, serie 5ª; 2° sem. fasc. 1°. pag. 30. Gazz. Chim.

Si ottennero le seguenti frazioni:

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
1°	81°	0.84328	— 9°.32	1.4601
2°	87°-90°	0.84024	+ 1°.31	1.4635
3°	97°	0.83830	+ 13°.23	1.4664
4°	97°-100°	0.8388	+ 16°.10	1.4658
5°	100°-02°	0.8387	+ 22°.79	1.4650
6°	102°-05°	0.8422	+ 22°.67	1.4624

Però che i costituenti non siano molto numerosi, lo dimostra l'ulteriore frazionamento, eseguito sulla frazione seconda (H = 1 cm)

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
a	82°	0,8423	— 10.31	1.4591
b	87°-88°	0,8387	— 1.88	1.4612
c	sopra 88°	0,8368	+ 13.63	1.4635

Si può dedurre che i principali costituenti di questa porzione di essenza, e in linea generale, dell'essenza stessa, siano due: uno più volatile e più pesante, di potere rotatorio negativo, mentre il $\frac{1}{3}$ secondo, più leggero, bolle più alto ed ha un potere rotatorio positivo.

Composizione centesimale. — Data la presenza di un composto carbonilico, ritenemmo inutile fare l'analisi elementare dell'essenza integrale. Questa invece fu fatta sopra le frazioni estreme.

La 1ª frazione ottenuta distillando nel vuoto, diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1814.

CO_2 gr. 0,5760 pari a C gr. 0,1570
H_2O » 0,1956 » » » 0,02173
C % 86,59
H » 11,97.

La frazione è costituita quindi per la massima parte da *un idrocarburo* la cui formola è evidentemente: $C_{10}H_{16}$, dato cui corrispondono anche le

costanti fisiche. L'analisi della 6ª frazione in cui si suppongono accumulati gli eteri e gli alcooli, dà invece:

Sostanza gr. 0,2878

CO_2	gr. 0,8814	pari a	C 0,24038
H_2O	» 0,3080	«	» 0,03422
	C %	83,52	
	H »	12,23.	

In questa ultima parte sono accumulati i prodotti ossigenati.

Azione del cloruro di nitrosile. — Per identificare i terpeni che costituiscono l'essenza e che saranno studiati in seguito più partitamente, si tentò l'azione del cloruro di nitrosile. Il fatto che le frazioni hanno un basso indice di rifrazione, esclude che il costituente principale sia un terpene bivalente, del tipo del Limonene o del Fellandrene.

Seguendo il metodo indicato dal Wallach (Ann. 253, pag. 250) per la preparazione del nitroso-cloruro del Pinene, essendo questo il terpene che ritenevamo più probabile, in un miscuglio di 10 gr. di essenza (frazione 1ª), 10 gr. di acido acetico ed altrettante di nitrito etilico, abbiamo fatto gocciolare cmc. 3 di acido cloridrico acquoso al 33 %.

Si ottenne così un precipitato che, raccolto e seccato, pesava gr. 2,5. La seconda frazione rese molto meno in prodotto cristallino, di cui potemmo ottenere solo gr. 0,75 dalla stessa quantità di essenza. Nelle frazioni successive la resa va diminuendo ancora, tanto che poi nella quinta e nella sesta non si ha più separazione di prodotto cristallino solido.

Su queste due ultime frazioni abbiamo tentato l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, con acido cloridrico pure alcoolico, come già usammo pel fellandrene nell'essenza di *Bupleurum fruticosum* (1).

Si ottiene così una piccola quantità di nitroso-cloruro solido, cristallino, la cui separazione si completa dopo l'aggiunta di soli pochi cmc. di acido cloridrico alcoolico.

Il nitroso-cloruro delle prime frazioni si fece reagire colla piperidina, secondo le indicazioni del Wallach come pel nitroso-cloruro del Limonene (Ann-t.i252, pp. 114-15) allo scopo di avere un prodotto facilmente identificabile.

Gr. 1 di nitroso-cloruro della 1ª frazione si scaldano leggermente con gr. 1 di piperidina, e gr. 3 di alcool. Per raffreddamento, previa aggiunta di un poco di acqua, si separano dei bellissimi cristalli greggi che fondono a 114-115°, che si identificano per nitrolpiperide del pinene.

(1) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5ª, 2° sem. fasc. 4°, pag. 190. Gazz. chimica.

Con questo dato, a completamento degli altri, si può stabilire che il costituente principale della parte più volatile dell'essenza è il *pinene levogiro*. Il nitroso-cloruro dalla seconda frazione si comporta in modo perfettamente analogo.

Il nitroso-cloruro delle ultime due frazioni si decompone rapidamente, colorandosi in rosso-bruno, ed allora esala un odore che è identico a quello che si produce nella scomposizione del nitroso-cloruro del β-Fellandrene [1].

Facendo agire il cloruro di nitrosile sulle ultime frazioni (3ª e 4ª) col metodo sopra ricordato, per il fellandrene, ottenemmo da cmc. 30 di essenza circa 2 $^1/_2$ grammi di questo nitroso cloruro. Decomposto con acido acetico, si traforma in olio, parzialmente combinabile con bisolfito di sodio. Dal composto che dà con questo, per decomposizione con carbonato sodico, si ottenne circa $^1/_2$ grammo di una sostanza oleosa, che sia dall'odore, sia dal punto di fusione del Semicarbazone che essa è capace di dare (pf. 198°) e da quello dell'aldazina (pf. 112°) riconoscemmo per la aldeide Δ 1-5 diidrocuminica, che ci dimostra, colla sua formazione, la presenza del β-fellandrene [2].

Resta così stabilito che i terpeni che costituiscono l'essenza da noi così studiata, sono: l-pinene, in prevalenza, e β. fellandrene.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici.* Nota di L. Marino e V. Squintani, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio* [3]. Nota di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio è conosciuto da parecchio tempo. Già nel 1873 Salet [4] dava una riproduzione grafica approssimata di esso; in seguito, altri osservatori, quali Chautard, Cotton, ecc., ebbero ad eseguire, per scopi diversi, delle ricerche su tale spettro, ma usarono sempre delle piccole dispersioni e non fornirono misure esatte. Meritano invece men-

(1) Accad. Lincei, l. c.
(2) Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5ª, 2° sem. fasc. 7°, pag. 325.
(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.
(4) Annales de Chim. et Phys., 1873, ser. IV, vol. XXVIII, pag. 35.

zione i lavori di A. Dufour (1) il quale, studiando con uno spettrografo a reticolo lo spettro del tetrafluoruro di silicio dal punto di vista del fenomeno di Zeeman, dà le lunghezze d'onda, con l'esattezza in oggi richiesta, delle linee più intense appartenenti alle bande; egli limita però il suo studio alla regione tra $\lambda = 458$ e $\lambda = 412$.

Avendo avuto modo, in occasione di altri studî che prossimamente verranno pubblicati, di ottenere uno spettro a bande di $SiFl_4$ molto puro, ho creduto non inopportuno estendere a tutto lo spettro le misure, in modo che questo venga ad essere meglio conosciuto; ciò ha anche una certa importanza rispetto agli spettri (pure a bande) degli altri composti alogenati del silicio.

Per ottenere uno spettro puro di $SiFl_4$ ho dovuto ricorrere ad un dispositivo speciale (2) per il quale il gas veniva prodotto nell'apparecchio stesso (cui era unito un tubo di Geissler a elettrodi di platino) col metodo classico dell'acido solforico e fluoruro di calcio in presenza di silice. Lo spettrografo a reticolo che servì per questo studio è quello stesso usato per lo spettro dell'idrogeno (3); le misure, fatte con un comparatore che dà $^1/_{1000}$ di mm., possono essere affette da un errore massimo di 0,05 Å; le misure stesse sono state ottenute per confronto con quelle delle linee dell'elio date da Eversheim (4) e che alla loro volta sono riferite al nuovo valore internazionale della linea rossa del cadmio. Riporto qui la lunghezza d'onda delle linee di cui ho usufruito:

5015,683
4921,934
4713,154
4471,493

Nella tabella che segue sono elencate: nella 1ª colonna le lunghezze d'onda approssimative dedotte dalla rappresentazione grafica di Salet; nella 2ª quelle date da Dufour insieme alle intensità e alle denominazioni da questi attribuite alle bande; nella 3ª le mie: tutti i dati sono espressi in unità Angstrom.

(1) Comptes Rendus, 146, I, pag. 810 (1908); Phys. Zeit., vol. 10, pag. 235
(2) Questo verrà descritto in altra Nota.
(3) Rend. Accad. Lincei, 1911, I, pag. 821.
(4) Kayser, Handb. der Spectrosc., vol. V, p. 520.

Salet	Dufour		Notazioni secondo Dufour	Porlezza	
λ	λ	i		λ	i
5450-5400				5475.61	3
				5457.15	3
				5439.56	2
				5405.86	2
5210-5170				5193.52	3
				5185.54	3
5000				5182.59	3
494				4932.94	2
487					
			X	4616.57	0
			Z	4609.61	1
			Y	4605.25	0
	4575.21	0.5	X	4575.18	1
	4569.53	1	Z	4569.45	2
	4565.05	0.5	Y	4564.98	1
4540-4530	4535.99	2	X	4535.91	2
	4531.70	3	Z	4531.62	3
4520-4500	4526.50	1	Y	4526.45	2
	4498.66	6	X	4498.64	4
	4495.83	8	Z	4495.82	5
				4492.71	1
	4489.71	3	Y	4489.75	4
4490-4460				4485.56	1
				4482.71	1
	4463.27	7	X	4463.41	4
	4462.05	10	Z	4462.06	6
				4456.24	3
4450-4430	4454.61	4	Y	4454.55	5
				4450.20	1
				4445.23	1
				4442.29	1

Salet	Dufour		Notazioni secondo Dufour	Porlezza	
λ	λ	i		λ	i
	4430.35	13	Z	4429.98 (1)	9
	4429.90	10	X		
4420-4390	4420.99	5	Y	4421.00	6
	4400.63	20	Z	4400.58	10
	4398.38	15	X	4398.38	10
	4388.66	6	Y	4388.64	4
				4387.11	3
4370-4360	4368.34	18	X	4368.50	15
	4365.40	3		4365.58	3
	4353.91	1		4353.92	3
	4338.17	4		4338.71	3
	4333.96	5		4334.39	4
	4329.44	3		4329.73	2
	4304.21	6		4304.21	3
	4301.29	4		4301.31	3
	4298.85	1		4298.79	3
	4295.71	2		4295.84	2
				4283.35	1
	4271.55	5		4271.59	3
	4270.19	3		4270.45	3
				4265.06	2
				4263.47	2
				4256.91	1
				4254.65	1
	4240.81	4		4240.92	4
				4234.28	1
				4233.02	1
				4215.39	1
4115-4100 (?)				3905.25	2
4030-4020 (?)				3882.99	3
				3870.75	1

(1) Anche nelle fotografie fatte nel II ordine del reticolo questa linea appare unica.

Riguardo alle tre nuove righe $\lambda = 4616.57$, $\lambda = 4609.61$, $\lambda = 4605{,}25$ da me indicate nella suesposta tabella e contrassegnate colle notazioni di Dufour, debbo osservare che esse ubbidiscono alla legge di composizione delle bande dello spettro in studio, indicata da Dufour stesso. Infatti, per la zona azzurra dello spettro da lui esaminata, egli, dopo aver trovato che le frequenze corrispondenti alle bande stesse seguono la formula semplice di Deslandres:

$$N = A - (Bm + C)^2$$

(dove aumentando m diminuisce l'intensità), riscontra che le bande stesse si lasciano raggruppare nel seguente modo:

Banda X $N = 24577.7 - (1.848\, m + 41.072)^2$ $(m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$
» Y $N = 25481.7 - (1.576\, m + 51.92)^2$ $(m = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$
» Z $N = 24177.1 - (1.953\, m + 38.12)^2$ $(m = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$.

Orbene, se in queste formole si aumenta la variabilità di m fino a 7 per la banda X e fino a 6 per le altre due, si ottengono appunto, con sufficiente approssimazione, le frequenze corrispondenti alle tre righe suddette; per confronto riporto qui le lunghezze d'onda osservate e calcolate colle suddette formole:

λ osservate	λ calcolate	Differenze
4616.57	4616.62	— 0.05
4609.61	4609.71	— 0.1
4605.25	4605.17	+ 0.08

La concordanza è, come si vede, soddisfacente o almeno è dello stesso ordine di quella con la quale le lunghezze d'onda date da Dufour verificano le formule soprascritte.

Quanto è stato esposto in questa breve Nota, si riferisce allo spettro del tetrafluoruro di silicio indecomposto, il quale viene ottenuto non interponendo condensatore nel circuito. Aumentando però, con l'aggiunta di condensatori, l'intensità della scarica, si osserva un indebolimento abbastanza forte dello spettro a bande, mentre compare un brillante spettro a righe, delle quali parte spettano al silicio e parte al fluoro. Ricerche da me intraprese per lo studio di tale spettro, mi hanno portato a nuove osservazioni sugli spettri del fluoro e del silicio, i risultati delle quali verranno riassunti in una Nota di prossima pubblicazione.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler.* Nota di C. Porlezza presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* (1). Nota II di C. Ravenna e C. Vecchi, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto che durante la germinazione dei semi di piante cianogenetiche, anche in ambiente privo di composti azotati, si origina dall'acido cianidrico in notevole quantità (2). Avendo preso in esame i semi di sorgo e di lino, Ravenna e Zamorani, in una Nota precedente (3), descrissero alcune esperienze che avevano lo scopo precipuo d'indagarne il modo di formazione. Risultò da tale ricerca che si genera maggior quantità di acido cianidrico nelle piantine germinanti alla luce, che in quelle eziolate; che le piantine germinanti di lino sviluppate in atmosfera priva di anidride carbonica, alla luce, contengono meno acido cianidrico di quelle cresciute, pure alla luce, in atmosfera normale ed infine che la presenza di glucosio nel mezzo, determina un aumento nella quantità di acido prussico. L'influenza manifesta degli idrati di carbonio ci fece formulare l'ipotesi che il principio in questione prendesse origine, come nelle piante adulte, dagli idrati di carbonio e da un composto inorganico dell'azoto, rappresentato forse dall'ammoniaca, la cui presenza è stata osservata nei semi germinanti (4). La seconda parte dell'ipotesi, riguardante l'azoto, richiedeva però d'essere corredata da fatti sperimentali. A questo scopo furono eseguite le esperienze che descriviamo nella presente Nota.

Abbiamo prescelto, anche quest'anno, i semi di lino (*Linum usitatissimum*) e quelli di sorgo (*Sorghum vulgare*).

Esperienze sui semi di lino. — La varietà di semi adoperata conteneva, anche in quiescenza, acido prussico, nella quantità di gr. 0,0378 per cento. Allo scopo di vedere se i sali ammonici, forniti artificialmente, facessero aumentare la quantità di acido cianidrico che si forma durante la

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Jorissen, Berichte chem. Ges. 17 (ref.) 485 (1884); M. Soave, Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) 6, 2, 219 (1899); Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 39, 428 (1906); C. Ravenna e M. Zamorani, questi Rendiconti, 19, 2, 356 (1910) e Gazzetta chimica italiana, 41, 2, 74 (1911).

(3) Lavoro citato.

(4) Schulze e Castoro, Zeitschrift für Physiologische Chemie, 38, 202 (1903).

germinazione, furono posti in parecchi germinatoi contenenti sabbia silicea, rispettivamente 5 gr. di semi; la sabbia di alcuni germinatoi si teneva inumidita con soluzione all' 1 per mille di cloruro ammonico, mentre per le prove di confronto si adoperava semplicemente acqua distillata. Le esperienze si fecero tanto sui semi germinanti alla luce, come su quelli all'oscurità. Iniziata la germinazione, si eseguivano di quando in quando determinazioni di confronto di acido prussico, col metodo più volte descritto. Per avere le variazioni assolute, la percentuale si è riferita, non al peso delle piantine, ma a quello dei semi, tenendo conto però, per maggior rigore, del numero di semi germinati.

I risultati ottenuti sono esposti nello specchietto che segue:

Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 571 — Acido cianidrico nei semi 0,0378 %

	Data della semina	Data del prelevamento	Con acqua distillata			Con cloruro ammonico		
			Numero dei semi germinati	$\frac{AgNO_3}{10}$ c. c.	HCN %	Numero dei semi germinati	$\frac{AgNO_3}{10}$ c. c.	HCN %
Esperienze alla luce	19 magg.	1 giugno	541	5,8	0,330	556	6,2	0,342
	»	2 »	536	6,1	0,348	544	6,9	0,391
	»	5 »	533	6,4	0,370	562	7,9	0,432
	»	7 »	537	6,6	0,379	544	7,8	0,441
	»	9 »	525	1,8	0,105	528	4,1	0,237
	»	12 »	482	0,8	0,051	498	1,7	0,105
Esperienze al buio	16 giugno	26 giugno	430	3,0	0,213	425	3,7	0,268
	»	28 »	386	2,2	0,175	388	3,3	0,262
	»	1 luglio	367	1,9	0,156	261	2,3	0,271
	17 »	27 giugno	511	2,4	0,144	383	2,6	0,209
	»	29 »	481	2,3	0,147	416	2,8	0,206

Dalle suesposte esperienze, appare chiaramente che il cloruro ammonico fa aumentare in modo considerevole la quantità di acido cianidrico che si origina nel processo della germinazione.

Esperienze sui semi di sorgo. — Su questi semi, che, come è noto, allo stato di vita latente non contengono acido cianidrico, abbiamo, innanzi tutto, eseguite le stesse esperienze comparative di germinazione precedentemente descritte e soltanto alla luce. I risultati ottenuti sono in pieno accordo con quelli sul lino, come si può osservare nel seguente specchietto:

Data della semina: 10 giugno — Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data del prelevamento	Con acqua distillata			Con cloruro ammonico		
	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN %	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN %
19 giugno . .	190	3,5	0,223	185	4,6	0,301
21 » . .	181	3,0	0,200	188	4,4	0,282
23 » . .	195	4,4	0,273	181	5,7	0,381
26 » . .	192	3,5	0,221	191	5,0	0,317
28 » . .	184	3,2	0,210	153	3,6	0,285

L'influenza del sale ammonico sulla formazione dell'acido cianidrico nei semi germinanti è dunque ben evidente e porta già di per sè un appoggio alla nostra ipotesi. Ma qualche altro fatto crediamo che meriti di esser preso in considerazione.

Noi abbiamo cioè osservato che l'acido cianidrico, nei semi di sorgo germinanti alla luce, non si forma all'inizio del processo germinativo e che la sua comparsa, coincide presso a poco, coll'apparire della clorofilla. L'ammoniaca, invece, è già presente nei primissimi stadî della germinazione. A questo riguardo, abbiamo eseguito anche alcune determinazioni quantitative. Si ponevano a germinare in un germinatoio a parecchi scomparti, rispettivamente 5 gr. di semi e a partire dall'inizio del processo, si prelevavano di quando in quando, i semi di due scomparti. In quelli dell'uno, si determinava l'acido cianidrico; in quelli dell'altro, l'ammoniaca, col metodo di Bosshardt (1). La sabbia dove erano posti i semi, veniva bagnata, per alcune prove, con acqua distillata; per altre con soluzione all'1 per mille di cloruro ammonico.

(1) Fittica, Jahresbericht, 1883, 1608.

I risultati ottenuti sono esposti nel seguente quadro:

Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data della semina	Data del prelevamento	Trattamento	Acido cianidrico			Ammoniaca		
			Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN %	Numero dei semi germinati	$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ c. c.	NH_3 %
6 luglio	8 luglio	NH_4Cl	200	»	»	222	0,7	0,024
»	»	H_2O	220	»	»	217	0,6	0,021
»	11 »	NH_4Cl	185	4,1	0,269	160	(1)	(1)
»	»	H_2O	216	2,8	0,157	202	1,6	0,060
»	17 »	NH_4Cl	187	5,2	0,337	167	2,4	0,110
»	»	H_2O	199	3,9	0,238	181	2,4	0,101
15 »	19 »	»	209	»	»	209	0,8	0,029
19 »	22 »	»	121	»	»	167	0,7	0,032
15 »	20 »	»	192	0,7	0,044	200	0,8	0,031
»	21 »	»	183	1,6	0,106	200	1,0	0,038
»	24 »	»	195	3,0	0,187	187	2,2	0,090

(1) La determinazione è andata perduta.

Nelle prove 6-8 luglio, 15-19 e 19-22, i fusticini misuravano la lunghezza di 2 cm. e non erano ancora sviluppate le foglioline. La reazione del bleu di Prussia ebbe esito negativo; soltanto la cartina picro-sodata accennò, dopo qualche tempo, ad un lievissimo arrossamento.

Un'altra esperienza, eseguita sui germogli eziolati, dimostrò parimenti che la reazione del bleu di Prussia è data dai semi germinanti soltanto dopo che le piantine hanno raggiunto un certo sviluppo. La prova quantitativa diede il seguente risultato:

Data della semina: 23 luglio — Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Data del prelevamento	Numero dei semi germinati	$AgNO_2 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN %
26 luglio	183	»	»
27 »	180	2,5	0,168
28 »	194	2,4	0,150

I fusticini dei germinanti analizzati il 26 luglio misuravano da 7 a 8 cm. di lunghezza; la prova del bleu di Prussia ebbe esito negativo; la cartina picro-sodata accennò ad un lievissimo arrossamento. I fusticini del

27 luglio misuravano da 12 a 15 cm.; quelli del giorno 28, da 15 a 20 e le riserve erano quasi esaurite.

Un'ultima esperienza fu eseguita comparando il contenuto in acido cianidrico di semi germinanti in presenza di acqua, cloruro ammonico, glucosio e glucosio-cloruro ammonico. Sebbene la germinazione sia avvenuta irregolarmente, come si può rilevare dal numero dei semi germinati, trascriviamo tuttavia i risultati ottenuti:

Data della semina: 22 luglio — Data del prelevamento: 26 luglio
Per ogni prova gr. 5 di semi in numero di 225

Trattamento	Numero dei semi germinati	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN %
Acqua distillata	114	0,6	0,064
Cloruro ammonico (1 ‰)	67	0,4	0.072
Glucosio (2 ‰)	103	1,0	0,118
Glucosio (2 ‰) e cloruro ammonico (1 ‰)	127	1,3	0,124

Si osserva che la percentuale minima è data dai semi trattati con acqua pura e la massima da quelli con glucosio e cloruro ammonico insieme.

A noi sembra che le esperienze descritte in questa Nota portino un notevole appoggio all'ipotesi emessa in seguito alla ricerca dell'anno scorso, cioè che l'acido cianidrico, nei semi germinanti, si formi per sintesi, dalle sostanze non azotate e dall'ammoniaca, analogamente a quanto avviene per l'asparagina (1). E poichè il principio in questione, negli stadî avanzati della germinazione tende a scomparire, si è indotti a ritenere che, anzichè un prodotto di scissione delle sostanze proteiche, esso debba considerarsi come il termine più semplice della loro rigenerazione.

A conferma di quanto abbiamo ora esposto, continueremo questa ricerca, prendendo in esame altre specie di semi.

(1) D. Prianischnikow e I. Schulow, Berichte bot. Ges., 28, 253 (1910).

Chimica — *Analisi termica di miscele binarie di cloruro di calcio con cloruri di altri elementi bivalenti* [1]. Nota di Carlo Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Poco tempo fa in una Nota presentata a quest'Accademia [2] unitamente a G. Scarpa, ho esposto i risultati ottenuti esperimentando coll'aiuto dell'analisi termica alcune miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti; quasi contemporaneamente nella Zeitschrift für anorganische Chemie, apparve un lavoro del sig. G. Hermann [3] in cui vengono trattati alcuni dei sistemi da me esperimentati e cioè $CdCl_2$ - $SnCl_2$, $SnCl_2$ - $PbCl_2$; i risultati sono perfettamente in accordo coi miei. Credo quindi opportuno riferire i risultati ottenuti per nuove miscele binarie; e precisamente quelle del cloruro di calcio coi cloruri di stronzio, cadmio, piombo e manganese, che fanno quindi parte del gruppo di miscele che già nella Nota precedentemente citata mi ero proposto di studiare, e cioè quelle tra i cloruri di Mg , Ca , Sr , Bc , Zn , Cd , $Hg^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$.

Lo studio che mi ero proposto per le miscele di cloruri di elementi monovalenti, iniziato assai prima che non quello dei cloruri di elementi bivalenti, è già avanzatissimo e verrà esposto quanto prima.

Le esperienze procedevano al solito modo.

I punti di solidificazione dei sali impiegati risultarono i seguenti:

$CaCl_2$ 772°	$CdCl_2$ 568°
$SrCl_2$ 872	$PbCl_2$ 495
$BaBl_2$ 960	$MnCl_2$ 650

Il punto di trasformazione del cloruro di bario risultò a 923°. I punti di solidificazione dei cloruri alcalino-terrosi sono in ottimo accordo con quelli già dati da W. Plato [4]: $CaCl_2 = 773.9°$, $SrCl_2 = 871°$, $BaCl_2 = 958.9°$ ed il punto di trasformazione di $BaCl_2$ a 924.5°.

Dei punti di solidificazione degli altri sali venne detto in Note a questa precedenti.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni. La presente Nota venne trasmessa all'Accademia nel mese di agosto e fu pubblicata in ritardo per cause indipendenti dall'autore.

(2) Rend. di questa Accademia, *20*, 2° sem., pag. 61.

(3) Zeit. f. an. Chem. *71*, 257, 1911.

(4) Zeitsch. f. Phys. Ch., 58, 350, 1907.

I cloruri di calcio e di stronzio dopo fusione hanno reazione debolmente alcalina: il cloruro di bario ha reazione neutra.

1. *Il sistema* $CaCl_2$-$SrCl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di stronzio una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 35 mol. % di cloruro di stronzio e a 646°. Quando tutta la massa è già solida si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele un go-

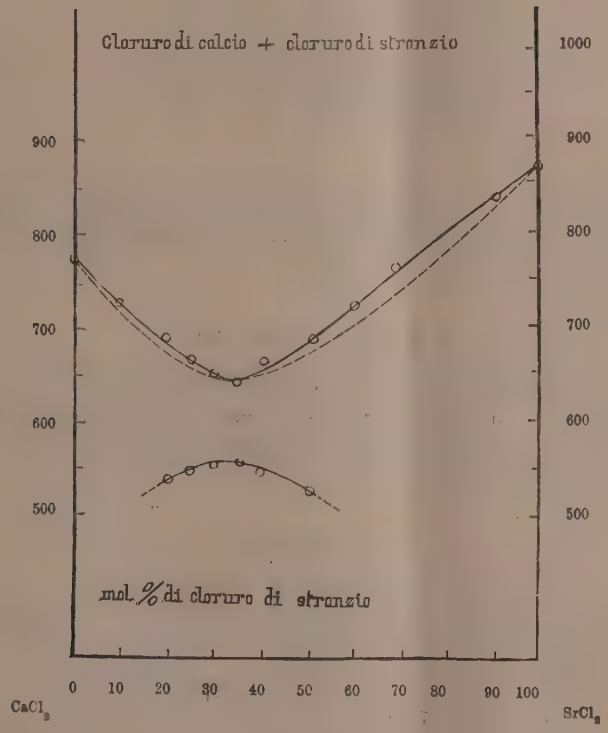


Fig. 1.

mito che è più evidente a 30 e 35 mol. % di $SrCl_2$ e che va scomparendo e diminuisce in temperatura col variare di queste concentrazioni. Siccome nessuno dei due componenti ha a questa temperatura un punto di trasformazione, lo sviluppo di calore che dà luogo a questi rallentamenti di raffreddamento devesi attribuire ad una decomposizione dei cristalli misti tra $CaCl_2$ e $SrCl_2$ non stabili col diminuire della temperatura.

Tabella 1ª.

Molecole °/₀ di $SrCl_2$	Inizio della cristallizzaz.	Temperature di decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—
10	724	—
20	700	535°
25	671	550
30	662	560
35	646	560
40	668	550
50	595	535
60	730	—
70	771	—
90	842	—
100	872	—

Per le miscele più ricche in cloruro di calcio si notarono sopraraffreddamenti di fino sette gradi; vennero sempre usati dieci grammi di miscela (Tabella 1ª, fig. 1ª).

2. *Il sistema* $CaCl_2$ - $BaCl_2$.

I due componenti sono miscibili in ogni rapporto solamente allo stato liquido. Di molte miscele vennero colti i punti di cristallizzazione primaria da Ruff e Plato (v. s.). La miscela eutettica giace a 600° e a circa 35 mol. °/₀ di cloruro di bario.

Tabella 2ª.

Molecole °/₀ di $BaCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi	Trasformaz. di $BaCl_2$
0	772°	—	—	—
10	708	575°	20°	—
20	667	593	30	—
30	615	600	70	—
35	—	600	90	—
40	620	600	60	—
50	700	600	40	—
70	810	595	40	—
90	906	596	20	—
95	940	595	15	922°
100	960	—	—	923

la temperatura di solidificazione inferiore per le miscele esperimentate da

Ruff e Plato è 590°. Il presentarsi del punto di trasformazione del cloruro di bario nella miscela a 5 mol. % di $CaCl_2$ praticamente alla stessa temperatura che pel cloruro di bario puro e il netto arresto eutettico rispettivamente a 10 e a 95 mol. % di $BaCl_2$ rendono lecito supporre l'assenza di cristalli misti, o che essi si formino in limiti assai ristretti. Vennero sempre impiegati 20 grammi di miscela (Tabella 2ª, fig. 2ª).

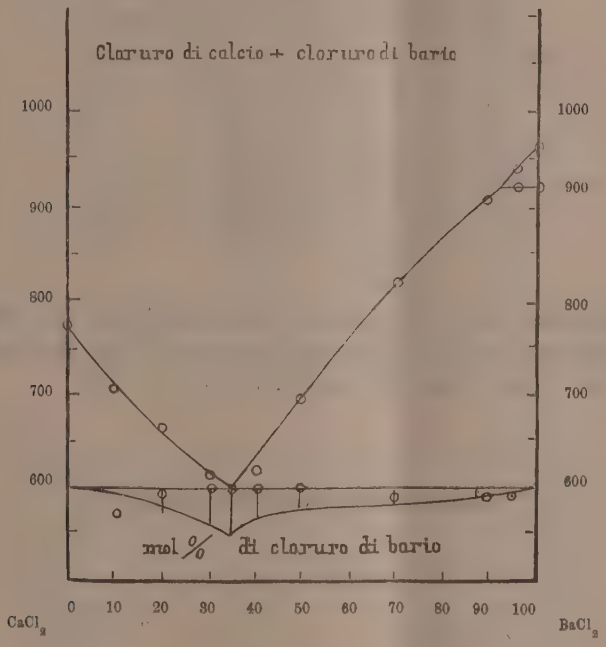


Fig. 2.

3. *Il sistema* $CaCl_2$ - $CdCl_2$.

Il cloruro di calcio forma col cloruro di cadmio una serie continua di cristalli misti le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 85 mol. % di $CdCl_2$ e a 545. Non si è potuto cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione da 60 a 100 mol. % di $CdCl_2$.

TABELLA 3ª

Molecole % di $CdCl_2$	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	772°	—	—
10	745	—	—
20	720	—	—
30	678	—	—
40	657	—	—
50	620	—	—
60	590	570°	20°
70	570	550	20
80	551	546	5
85	545	544	1
90	552	545	7
95	560	550	10
100	568	—	—

Vennero usati sempre 10 grammi di miscela. Fino a 300° dalle curve di raffreddamento non si rivelò nessun arresto dovuto ad un possibile smistamento dei cristalli misti (Tabella 3ª, fig. 3ª).

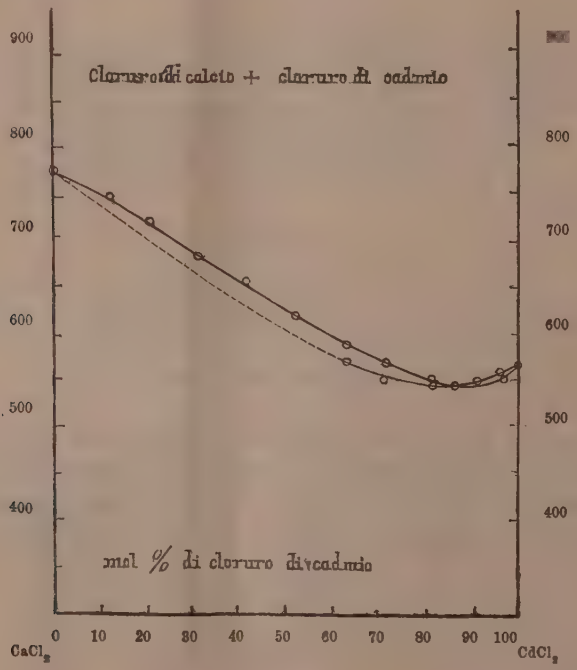


FIG. 3.

4. *Il sistema* $CaCl_2$ - $PbCl_2$.

Il cloruro di calcio e il cloruro di piombo dànno un semplice eutettico. La miscela eutettica giace a 83 mol. % di cloruro di piombo e a 468°. Vennero usati sempre 10 grammi di miscela.

TABELLA 4ª

Molecole % di $PbCl_2$	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	772°	—	—
10	730	458°	—
20	700	465	15″
30	670	465	25
40	630	467	40
50	608	467	80
60	570	466	100
65	545	465	110
70	500	468	130
80	490	467	150
85	477	467	170
90	485	468	60
95	489	470	15
100	495	—	—

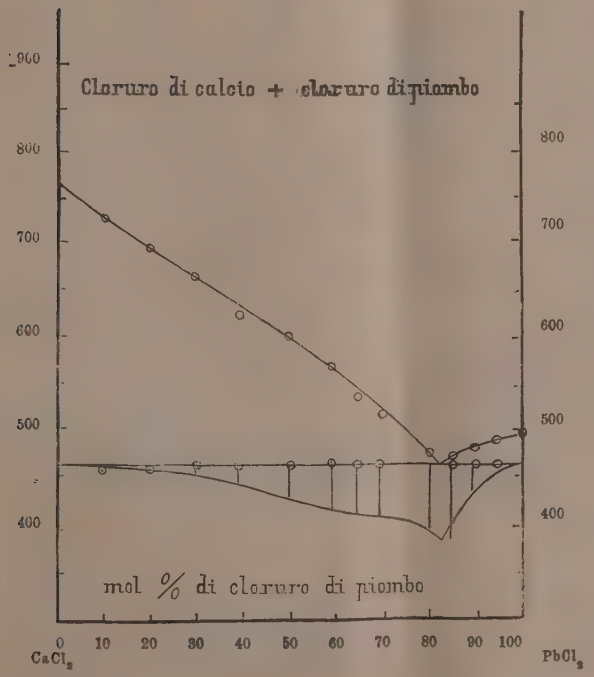


FIG. 4.

5. *Il sistema* $CaCl_2$ - $MnCl_2$.

I cloruri di calcio e manganese depositano dalle loro miscele fuse una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a 62 mol. % di $MnCl_2$ e a 583° circa. Oltre all'inizio ed alla fine di cristallizzazione nelle curve di raffreddamento in questo sistema, quando tutta la massa è solidificata, analogamente al sistema cloruro di calcio — cloruro di stronzio, si notano gomiti che sono più evidenti a 65 e 60 mol. % di $MnCl_2$ e che debbono essere attribuiti allo sviluppo di calore svoltosi nella decomposizione dei cristalli misti di cloruro manganoso e cloruro di calcio (Tabella 5ª, fig. 5ª).

TABELLA 5ª

Molecole % di Mn Cl	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—	—	—
10	738	—	—	—
20	704	—	—	—
30	660	—	—	—
40	640	620°	20°	—
50	610	597	13	—
55	597	590	7	462°
60	589	583	6	470
65	588	583	5	460
70	590	585	5	—
80	616	605	11	—
90	636	624	12	—
100	650	—	—	—

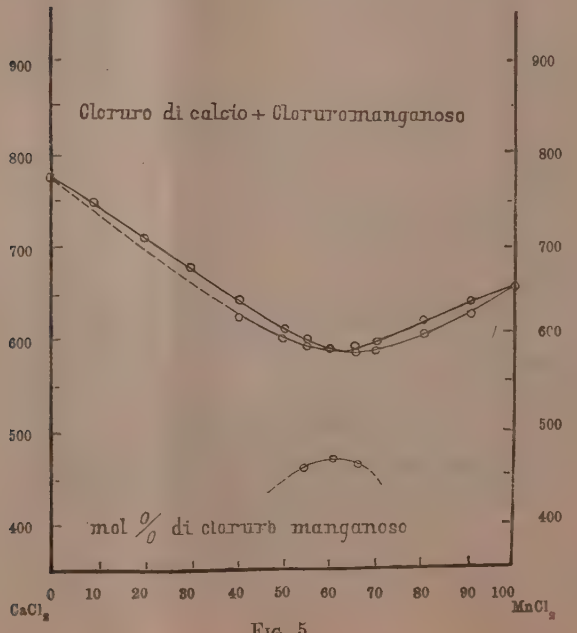


FIG. 5.

Non si potè cogliere la fine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro di calcio. Vennero sempre usati dieci grammi di miscela.

Riassumendo:

Il cloruro di calcio dà col cloruro di stronzio e coi cloruri di cadmio e manganese cristalli misti, le cui temperature di cristallizzazione presentano un minimo, dà un semplice eutettico coi cloruri di bario e di piombo.

Parte delle esperienze vennero eseguite dal dott. Pier Carlo Aureggi, che vivamente ringrazio.

Chimica. — *Sull'analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi allo stesso grado di valenza* (1). Nota di C. Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

La nostra conoscenza dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi è sinora basata quasi esclusivamente sullo studio cristallografico di essi, e sull'esame del modo in cui cristallizzano dalle loro soluzioni acquose i composti in esame.

Dopochè, per merito di G. Bruni (2) e B. Roozeboom (3), vennero studiati e fissati i varî modi di cristallizzare delle miscele fuse di due sostanze isomorfe, dalla scuola stessa di Roozeboom vennero iniziate le ricerche sulla formazione di soluzioni solide tra varî composti inorganici per fusione delle loro miscele (4). Si pervenne così subito a stabilire che anche quando due sali si depositano da una loro soluzione allo stato di purezza, senza dare cioè cristalli misti o dandoli in proporzioni assai limitate, per fusione delle loro miscele si può avere una ben maggiore od anche completa miscibilità allo stato solido. Uno dei primi casi di questa diversità di comportamento fu dato dalla coppia nitrato sodico-nitrato potassico.

Retgers (5) aveva trovato, qualitativamente, che dalle loro soluzioni si depositavano cristalli misti contenenti circa 0.5 % di un componente nell'altro; dopo qualche tempo Hissink (loc. cit.) studiando lo stesso sistema ad alta temperatura, cioè per fusione delle miscele dei componenti, trovò che in queste condizioni la miscibilità allo stato solido è di molto maggiore.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretta dal prof. G. Bruni.

(2) Rend. Acc. Lincei, 1898, 4 settembre e 24 dicembre.

(3) Ak. Wet. Amsterdam, 1898, 24 settembre.

(4) van Eyk. Zeit. f. ph. Ch. *30*, 430 (1899); *51*, 721 (1905); Reinders. *32*, 494 (1900); Hissink, *32*, 537 (1900); Steger, *43*, 595 (1903) ed altri.

(5) Zeit. f. phys. Ch., *4*, 430 (1889).

Un altro tipico esempio è dato dalla coppia cloruro sodico-cloruro potassico. Secondo le ricerche di Krickmeyer (1), i componenti si depositano puri da una loro soluzione; ma già Ostwald (2) e Beketoff (3) avevano trovato che i calori di soluzione in acqua di una data miscela fusa di cloruro potassico e sodico erano minori di quelli della stessa miscela allo stato di miscuglio intimo, ma non prima fusa; Kurnakow e Zemczużny (4) trovarono che la miscibilità allo stato solido dei due componenti ad alta temperatura è completa.

Generalmente i cristalli misti che si formano ad alta temperatura tra sostanze, che non li dànno a bassa temperatura o li dànno in proporzioni più limitate, coll'abbassarsi di essa temperatura subiscono una decomposizione per cui i componenti si riducono allo stato di miscuglio meccanico dei due componenti puri o di cristalli misti meno ricchi di un componente nell'altro, e cioè la decomposizione ha per limite le concentrazioni massime di solubilità reciproca allo stato solido a bassa temperatura. Nell'analisi termicaqu esta decomposizione può venir notata da un rallentamento nelle curve di raffreddamento, quando però il calore di formazione dei cristalli misti è sufficientemente forte.

Conseguenza di questo è che quando due sali che cristallizzano anidri dànno tra loro cristalli misti a bassa temperatura, certamente li dànno anche ad alta, ma non viceversa.

Si vede quindi subito come sia possibile uno studio dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi ad alta temperatura ben diverso da quello a bassa temperatura, studio che può naturalmente condurre alla conoscenza della tendenza a combinarsi dei varî composti tra di loro, offrendo così un modo assai comodo e semplice per la scoperta di composti non ancor noti, dei quali potrà esser poi interessantissimo un ulteriore studio.

Riguardo poi ancora al parallelismo di rapporti tra i varî sali per soluzione o per fusione, occorre tener presente che la maggior parte dei sali cristallizzano con acqua di cristallizzazione e che esiste isomorfismo tra sali di elementi anche molto simili, solo nel caso che quelli cristallizzino col medesimo numero di molecole di acqua, e che quindi per fusione i rapporti tra i diversi sali possono essere assai diversi che non in soluzione.

In quanto ad un parallelismo tra le miscele dei diversi sali e le leghe dei metalli da cui derivano, sono da osservarsi parecchie cose.

Anzitutto si può dire che quasi mai i rapporti tra i composti di due

(1) Zeit. f. phys. Ch., *21*, 53 (1896).
(2) Journ. f. prakt. Ch., *25*, 8 (1882).
(3) Zeit f. an. Ch., *40*, 355 (1904).
(4) » » » » *52*, 186 (1907).

metalli corrispondono a quelli tra i metalli stessi. Da G. Herrmann (1) venne già osservato che la prima regola data da Tammann (2) per le leghe metalliche e che dice che gli elementi di un gruppo naturale nello stretto senso della parola, non dànno composti tra di loro, si può dire che si mantenga anche per le miscele di sali; ma tuttavia, come si vedrà subito, la seconda e cioè che un metallo qualsiasi o dà composti con tutti i componenti di un gruppo, o con nessuno, non vale per le miscele di sali. Inoltre, non esiste parallelismo tra la tendenza a combinarsi esistente tra i metalli e quella esistente tra i composti che da essi derivano, essendo ben noto che la valenza dei metalli nei composti metallici assai spesso non corrisponde affatto alla valenza dei metalli stessi nei loro sali.

Se si considera che sino ad ora tutte le nostre conoscenze sulla sistematica sono ricavate quasi esclusivamente dallo studio del comportamento dei sali inorganici in soluzioni acquose o nella separazione da queste, si vedrà subito quanto debba essere importante l'ottenere un quadro sistematico e possibilmente completo dei loro rapporti ad alta temperatura.

Da circa un anno ho cominciato una ricerca sistematica dei rapporti non solo tra i composti di elementi di uno stesso gruppo naturale, ma tra i composti di tutti gli elementi aventi stabili composti allo stesso grado di valenza.

Gli elementi che meglio si prestano sono i monovalenti ed i bivalenti, come quelli che dànno stabili composti allo stesso grado di valenza, e come loro composti più stabili, i cloruri.

Degli elementi monovalenti io ho sinora preso in considerazione i sette cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (talloso). Delle ventun coppie possibili di questi cloruri, sette vennero già esperimentate da Kurnakow e Zemczużny (loc. cit.), da Zemczużny (3) solo e da questi con Rambach (4). Le quattordici rimanenti furono studiate da me. I risultati di sette e precisamente $NaCl-CuCl$, $KCl-CuCl$, $AgCl-CuCl$, $TlCl-CuCl$ (5); $LiCl-AgCl$, $LiCl-CuCl$, $NaCl-AgCl$ (6) vennero già esposti in Note precedenti. Per le sette coppie rimanenti il lavoro esperimentale è già terminato e verrà ben presto pubblicato. Credo opportuno riunire sin d'ora a grandi linee i risultati di questi con quelli già ottenuti ed esposti

Nella tavola I sono riportati i risultati per tutte le ventun coppie possibili tra i sette cloruri degli elementi citati, ottenuti da me e da Kurnakow, Zemczużny e Rambach; le coppie esperimentate da questi ultimi sono se-

(1) Zeit. f. an. Ch., *71*, 257 (1911).
(2) » » » » *49*, 113 (1906); *55*, 289 (1907).
(3) Zeit. f. an. Ch., *57*, 266 (1908),
(4) » » » » *65*, 403 (1910).
(5) Questi Rendiconti, *20*, 1° sem., 457 (1911).
(6) » » » » 758 (1911).

gnate con asterisco. Per questa tavola valgono le stesse indicazioni date da G. Bruni nel suo *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, nella tavola delle leghe metalliche:

V = eutettico semplice
X X = cristalli misti con lacuna.
X—X = cristalli misti in ogni rapporto.
0 X = cristalli misti da una sola parte.

Quando il segno dell'eutettico sta sotto a quello dei cristalli misti, indica che questi ultimi, formantisi dalla massa fusa, si scindono per raffreddamento. Quando una data coppia di sali dà origine ad uno o più composti vengono date le formule che loro spettano.

Tavola I.

Li Cl	* X — X	X X	X X	* V	* V	V
	Na Cl	X X	X — X	* X — X V	* V	V
		Cu Cl	X X	2KCl . CuCl	2RbCl . Cu Cl 2RbCl . 3CuCl	2TlCl . CuCl
			Ag Cl	* V	V	2AgCl . 3TlCl
				K Cl	* X — X	X — X
					Rb Cl	X X
						Tl Cl

Per quanto riguarda i rapporti di isomorfismo tra i cloruri degli elementi considerati, tralasciando per ora il gruppo degli alcalini già completamente trattato da Kurnakow e da Zemczużny, si deve subito notare come il cloruro di litio dia col cloruro di sodio e con tutti gli altri cloruri del sot-

togruppo cristalli misti dei varî tipi e nen mai composti, seguendo così la prima regola già citata di Tammann.

È pure evidente una grande analogia del cloruro talloso coi cloruri di rubidio e potassio; la solubilità allo stato solido tra questi se non è sempre completa, tuttavia è grandissima, mentrechè il cloruro talloso dà semplici eutettici coi cloruri di sodio e di litio. Il comportamento dei tre cloruri di potassio, di rubidio e talloso, coi cloruri degli elementi del sottogruppo del sodio, dimostrano come per i sali non valga la seconda regola di Tamman: così per esempio, il cloruro potassico dà con quelli cristalli misti od eutettici semplici e solamente col cloruro rameoso dà un composto. Analogo è il comportamento del cloruro di rubidio.

In quanto poi alla tendenza a combinarsi, occorre subito notare che pel sistema cloruro potassico-cloruro d'argento non sono rivelabili alla analisi termica i composti che indubbiamente esistono in soluzione, come lo dimostrano le misure di solubilità [1]; anche per il sistema cloruro di rubidio-cloruro d'argento non è rivelabile all'analisi termica alcuna specie di composti, mentrechè dal Wells [2] venne, per via umida, preparato un composto $2\,CsCl\,.\,AgCl$. È pure interessante il fatto che mentre all'analisi termica non si rilevano questi composti, si rivela benissimo un composto tra cloruro di argento e cloruro talloso della composizione $2\,AgCl\,.\,3\,TlCl$.

Sulla costituzione di questo composto, naturalmente l'analisi termica non può dirci nulla; ma dato che esso corrisponda ai complessi che si ammettono tra i cloruri alcalini ed il cloruro d'argento, nei quali complessi $Ag^{\cdot}$ debolmente elettroaffine entra nella parte neutra della molecola, è da notarsi il fatto che essendo $K^{\cdot}$ e $Rb^{\cdot}$ più fortemente elottroaffini di $Tl^{\cdot}$, i complessi del cloruro d'argento coi due primi dovrebbero essere molto più stabili che non con quest'ultimo.

Sempre riguardo alla tendenza a combinarsi, dalla tabella si vede chiaramente l'analogia di comportamento dei cloruri di potassio, rubidio e talloso col cloruro rameoso. Il composto tra cloruro potassico e cloruro rameoso era stato preparato anche per via umida [3], non erano noti quelli del cloruro rameoso coi cloruri di rubidio e di tallio. Per i composti tra i cloruri di rubidio e il cloruro rameoso si trovò perfetta identità tra i composti rivelati dall'analisi termica e quelli da me stesso preparati per via umida, come esporrò in una delle Note seguenti.

Riassumendo, si vede in complesso che i risultati ottenuti stanno bene in accordo col sistema periodico. Infatti, osservando bene il quadro (tav. I), si scorge subito che i sette elementi considerati possono essere divisi in due

(1) Abegg. Handb. d. an. Ch., II, 1, 679; Zeit. f. an. Ch. *20*, 477.
(2) Zeit. f. an. Ch. *2*, 301 (1892).
(3) Mitscherlich, Ann. d. Ch. Phys., *73*, 384 (1840).

sottogruppi: il primo comprende il litio e i tre elementi della serie pari sodio, rame, argento; il secondo gli elementi delle serie dispari: potassio e rubidio, ed inoltre il tallio che ha con questi strette analogie: con questi ultimi starebbe senza alcun dubbio il cesio, che non venne esperimentato a causa del costo eccessivo dei prodotti (1).

In realtà, le sei miscele binarie formate dai cloruri dei quattro elementi del primo sottogruppo dànno luogo a cristalli misti in tutti i rapporti o in rapporti assai larghi.

Invece delle dodici coppie che si ottengono combinando i quattro elementi del primo sottogruppo coi tre del secondo, una sola dà cristalli misti: quella cloruro potassico-cloruro sodico, cristalli misti che si distruggono a bassa temperatura; le altre undici, o dànno semplici eutettici, o composti ben definiti.

Di taluni di questi elementi furono studiate le miscele di altri sali e specialmente dei nitrati dalla scuola di Rooseboom (ll. cc.), e dei solfati da R. Nacken (2) e da altri. Per questi sali però non si hanno dati tanto completi da poter trarre conclusioni generali.

Infatti, pei cloruri furono studiate tutte le ventun coppie possibili; pei solfati e pei nitrati, togliendo i sali rameosi, solo quindici miscele binarie sono possibili. Di esse furono pei solfati sperimentate solamente sei e precisamente quelle che si formano coi quattro solfati di litio, sodio, potassio, argento, e per i nitrati pure sei e cioè quelle costituite dai nitrati di sodio, potassio, argento e tallio.

Per quanto si può ricavare dalle conoscenze attuali si ha sufficiente concordanza fra le tre serie, soprattutto tra cloruri e solfati. Solo si ha in questi ultimi maggior tendenza a dare cristalli misti in dipendenza, forse, della loro più elevata temperatura di fusione.

II. *Elementi bivalenti.*

Degli elementi bivalenti vennero presi in considerazione le coppie tra i cloruri di calcio, stronzio, bario, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo, manganese (manganoso); i risultati vennero già in parte esposti in Note di questi Rendiconti da me (3) e unitamente a G. Scarpa (4) e precisamente le coppie di questi cloruri col cloruro rameoso, e di $MnCl_2$ con $CdCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, e le coppie tra $SnCl_2$ e $CdCl_2$ e $PbCl_2$. Conviene

(1) Mi propongo però di studiare il sistema Cu Cl - Cs Cl per vedere se la tendenza a dare composti complessi che sembra aumentare dal potassio al rubidio, si mantenga anche pel loro omologo superiore.

(2) N. Jahb. f. Min. g. u. P. *24*, Bb (1907)

(3) Questi Rend., *20*, 2° sem., 496 (1911).

(4) *20*, 2° sem., 61 (1911),

ricordare come non tutte le ventotto coppie possibili tra gli otto cloruri degli elementi citati possono essere sperimentate o perchè i componenti reagiscono tra di loro (per es. le coppie $SnCl_2$ - $HgCl_2$), o per la troppa dissomiglianza dei rispettivi punti di fusione, e precisamente quando il punto di fusione di uno supera di molto il punto di ebollizione dell'altro ($HgCl_2$ - $BaCl_2$, $HgCl_2$ - $SrCl_2$, $SnCl_2$ - $BaCl_2$ ecc.). In quest'ultimo caso, quando fu possibile, si ricorse a coppie di altri sali alogenati, così, per es., vennero esperimentate le coppie $HgBr_2$ - $PbBr_2$ ed HgI_2 - CdI_2.

Una tavola riassuntiva, come per le coppie di cloruri monovalenti, renderà più facilmente visibili i risultati ottenuti dal lavoro sinora eseguito:

TAVOLA II.

$CaCl_2$	X — X V	V	X — X		V	X — X V
S_2Cl_2	X — X	V			X — X	V
$BaCl_2$		V			X — X	composto ?
$CdCl_2$			X — X (joduri)	V	V	X — X
$HgCl_2$					V (bromuri)	
$SnCl_2$					X — X	V
$PbCl_2$						V
$MnCl_2$						

N. B. — Le caselle tratteggiate indicano le coppie di sali che non poterono esser sperimentate per incompatibilità chimica o fisica (vedi sopra) dei loro componenti.

Anche per questi sali non è possibile applicare la seconda regola già citata di Tammann; infatti, il cloruro manganoso dà solamente col cloruro di

bario un composto, del quale non si potè stabilire la composizione colla analisi termica.

Dall'esame della tavola II risultano subito evidenti la quasi nulla tendenza a combinarsi dei varî cloruri tra di loro e i varî casi di isomorfismo dei quali verrà poi detto in Note successive, quando il quadro potrà essere reso più completo, aggiungendo ai sali già studiati i cloruri di magnesio e zinco.

Chimica-fisica. — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli: « A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari »*. Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

In un recente fascicolo della R. Acc. dei Lincei (1), il sig. Mazzucchelli ha fatto una critica d'una parte del mio lavoro pubblicato recentemente sulla densità e l'indice di rifrazione dei miscugli binari (2); secondo lui, la relazione che ho mostrato esistere tra i cambiamenti della densità e quelli dell'indice dopo mescolanza di due liquidi si poteva prevedere e non è altro che il risultato casuale d'una compensazione algebrica.

Per la facilità del lettore, voglio seguire il Mazzucchelli passo a passo nella sua critica. In una nota in fondo alla pagina 753, l'autore crede che io abbia impiegato una formula differente da quella indicata per calcolare la « contrazione dell'indice » per i miscugli d'acqua e d'alcool. Questo è semplicemente il risultato di qualche errore di calcolo a proposito dei quali ho del resto pubblicato una rettificazione; egli non doveva ignorarlo, poichè è comparsa nello stesso fascicolo in cui è comparsa la seconda parte del mio lavoro (3). La formula proposta dal Mazzucchelli per calcolare l'indice teorico, cioè $n_s(p_1 + p_2) = n_1 p_1 + n_2 p_2$, corrisponde graficamente a una linea retta congiungente i punti rappresentanti gli indici dei prodotti puri; e corrisponde alla formula esatta cioè

$$n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

solamente nel caso particolare, in cui l'indice sia lo stesso per le due sostanze, ed è tanto più inesatta quanto più gli indici sono differenti. È bene possibile — come lo fa osservare il Mazzucchelli — che questa formula si

(1) 1911, 752.
(2) Journ. Chim. phys., 1910, 630-696; e 1911, 15-100.
(3) Journ. Chim. phys., 1911, 197.

presti meglio al calcolo algebrico, ma ciò è tanto più spiacevole, perchè non corrisponde, come la mia, all'osservazione nel caso di due liquidi che si mescolano senza contrazione o dilatazione.

Ma il rimprovero principale che m'è stato fatto, è di considerare solamente i *pesi* nella formula colla quale calcolo l'indice teorico, senza tener conto della densità (pag. 754). A questo proposito, dirò che l'indice — come la densità — è funzione d'un certo numero di variabili indipendenti (pressione, temperatura, pesi delle sostanze nel caso d'un miscuglio) e che si può sempre esprimerlo indipendentemente di qualsiasi altra costante fisica. È dunque logico di calcolare l'indice teorico con dati nei quali non interviene alcun'altra costante, come è sempre stato trovato logico di calcolare la densità teorica con una formula nella quale non figura altra costante fisica che la densità. Nel caso dell'indice, come nel caso della densità, si rapporta la costante al *peso*, che è la sola misura costante, indipendente dalle proprietà fisiche e che, come tale, conviene perfettamente. Solamente dopo che si sono calcolate in % da una parte le variazioni della densità, dall'altra quelle dell'indice, si possono comparare queste tra loro e determinare il loro rapporto; ma non mettendolo in una stessa formula, nella quale naturalmente le variazioni dell'uno saranno più o meno compensate dalle variazioni dell'altro.

Nello stesso paragrafo, il Mazzucchelli dice che le formule di Gladstone e di Lorentz esprimono appunto, in modo più o meno esatto, le relazioni che legan fra loro densità e indice, quando si faranno variare queste grandezze cambiando la pressione o la temperatura (1). Per ciò che riguarda le variazioni per azione della temperatura, dirò che se la formula di Gladstone $\frac{n-1}{d}$ o quella di Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ o qualsiasi altra restano abbastanza costanti a tutte le temperature, questo vuole solamente dire che le variazioni del numeratore e quelle del denominatore si compensano in un modo più o meno esatto nell'intervallo d'un centinaio di gradi. E tanto è vero questo che molte altre formule proposte per esprimere le relazioni fra densità e indice dànno risultati non solamente dello stesso ordine, ma ancora migliori, come la formula empirica di Eykman $\frac{n^2-1}{n+0.4}\,VM$.

Ma considerando le variazioni prodotte per cambiamento di temperatura sotto un nuovo punto di vista, mostrerò in una prossima Nota che, anche in questo caso, il rapporto tra le variazioni della densità e quelle dell'indice è una caratteristica per ciascuna sostanza e che questa grandezza varia nelle serie omologhe secondo leggi regolari.

(1) Parlerò dopo dell'influenza della pressione.

Tra parentesi, mi permetto anche di fare una piccola osservazione a proposito di un'espressione abbastanza curiosa impiegata dall'autore; egli dice che il volume d'una mescolanza può essere differente di quello della somma dei componenti, senza che vi sia bisogno di supporre qualsiasi influenza chimica o « fisica » che le due sostanze esercitano fra loro. Eppure mi sembra che — anche eliminando l'ipotesi di un'azione chimica — il cambiamento di volume (o di un'altra proprietà) risultante dalla mescolanza non è niente altro che un fenomeno *fisico*, come per una sostanza pura, il cambiamento di volume sotto l'influenza della pressione e della temperatura è egualmente un fenomeno *fisico*.

Per ciò che riguarda la formula di Schrauf, che è l'applicazione ai miscugli della formula di Gladstone, ripeterò ciò che ho detto di quest'ultima: che la *rifrazione specifica* (o molecolare) della mescolanza è *più o meno* eguale alla somma delle rifrazioni specifiche dei componenti. Ma io mi sono occupato di rifrazione specifica solamente nella parte storica, e solamente per dire che questa grandezza non può essere di alcun soccorso per trovare il rapporto esistente fra le variazioni di densità e quelle dell'indice. Anzi non capisco come il mio contradittore può comparare una tale formula di miscuglio coll'espressione che ho stabilito tra la contrazione della densità d'una parte e la contrazione dell'indice dall'altra. La sola formula colla quale si potrebbe confrontare è l'espressione di Pulfrich

$$\frac{d - d_v}{d}\,\alpha = \frac{N - N_v}{N};$$

essa differisce dalla mia,

$$\frac{d - d_v}{d} = A\,\frac{n - n_v}{n}$$

perchè ho considerato l'indice direttamente osservato e non l'indice diminuito dell'unità; un'altra differenza è che n_v, l'indice teorico, l'ho calcolato con una formula nuova, dove, oltre l'indice, entrano solamente i pesi delle sostanze mescolate e non la densità, come nell'espressione di Pulfrich. In conseguenza della confusione deplorevole in cui è caduto il Mazzucchelli su questo punto, la critica da lui fatta a tale proposito perde ogni valore.

A proposito della formula di Schrauf, il Mazzucchelli dice che nel caso limite in cui una delle sostanze è $= 0$, essa ricade nella formula di Gladstone, di cui si è sempre riconosciuto il buon accordo con le esperienze, mentre secondo la mia formula, l'indice non verrebbe a variare. Non si può trattare evidentemente della mia espressione $\frac{d - d_v}{d} = A\,\frac{n - n_v}{n}$, poichè non è il caso di eliminare una delle sostanze; l'autore fa dunque allusione

alla mia formula per calcolare l'indice teorico, ossia $n = \frac{p_1 - p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$. Se si elimina una delle sostanze, per esempio p_2, la formula diviene $n_v = n_1$: questo è perfettamente naturale, e si ha nello stesso modo che la formula per la densità teorica $d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$ diviene $d_v = d_1$. Del resto mi domando invano come una sostanza unica potrebbe cambiare d'indice o di densità, allorchè non si aggiunga nessun'altra sostanza e che non si cambia niente alle condizioni di pressione o di temperatura. Questa mia formula per calcolare n_v si può evidentemente confrontare solamente con un'altra formula per il calcolo di n_v, dunque *in nessun caso con la formula di Schrauf*; questo autore non ha mai proposto una espresione pe n_v, per la ragione molto semplice che ammetteva precisamente l'esattezza della sua formula

$$\frac{N - 1}{D}(p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2,$$

espressione nella quale si introducono solamente le costanti fisiche *osservate* delle due sostanze e della loro mescolanza. Per essere esatto, il Mazzucchelli doveva dimostrare che la mia formula per n_v era meno buona che le altre espressioni per n_v, per esempio che l'espressione di Pulfrich

$$N_v = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

Ma è chiaro che se $v_2 = 0$, anche questa diviene $n_v = n_1$, cosa che si poteva prevedere per le ragioni sopra dette; sarà lo stesso per tutte le espressioni analoghe e per tutte le formule che si possono dedurre. Si vede dunque che questa obiezione è non solamente introdotta poco a proposito dal Mazzucchelli, ma che s'applica egualmente alle espressioni da lui adottate.

Seguirò l'autore nella sua critica, adottando egualmente l'ordine inverso di quello tenuto da me, e parlando prima di tutto dell'influenza della pressione sulle sostanze pure. A questo proposito, farò qualche osservazione che mi sembra importante:

1) Trascrivendo la mia formula, $\frac{d - d_v}{d} = A \frac{n - n_v}{n}$, l'autore sostituisce la considerazione del volume a quella della densità. In sè, la cosa non ha importanza, ma allora la formula diviene

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n - n_v}{n}$$

ossia

$$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

ma in nessun caso

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

come la scrive il Mazzucchelli. Lo stesso cambiamento di n in n_1 deve farsi nelle formule seguenti dedotte dalla principale.

2) Con questo cambiamento di densità in volume, l'autore ha fatto un errore grave. Vedendo che il *volume diminuisce* mentre l'*indice aumenta* sotto l'influenza della pressione, il Mazzucchelli crede che mi sono sbagliato parlando d'una « contrazione » anche per l'indice di rifrazione. Ma intendiamoci bene: comprimendo un liquido, la *densità aumenta* o *l'indice di rifrazione aumenta*; posso dunque permettermi di dire che la densità e l'indice si sono « contratti » sotto l'influenza della pressione e posso esprimere in % la grandezza della contrazione dell'una o dell'altra di queste costanti (1). Non sarebbe il caso d'insistere molto se si trattasse solamente d'una discussione di parole, ma qui il caso è più serio: il mio contradittore presenta il ragionamento da me fatto come se avessi osservato una diminuzione d'una costante (volume) e un aumento dell'altra (indice), mentre la pressione fa sempre variare la densità e l'indice nello stesso senso. E la *densità d* che si deve comparare all'*indice n*, che è la densità dell'etere intramolecolare; se si considera il volume $\frac{1}{d}$, bisogna allora comparare con $\frac{1}{n}$, che sarebbe il « volume dell'etere ». Il Mazzucchelli ha la bontà di non tener conto di ciò che crede una « svista » da parte mia; deploro di non poter fare lo stesso verso lui.

3). Più innanzi, l'autore dice: « Trattandosi di pressioni poco elevate, si può porre approssimativamente $v_1 = v$. Ma vediamo: questa pressione di 10 atmosfere che io ho adoperato pei calcoli è *assolutamente arbitraria* e questo importava peco, poichè la grandezza della pressione è senza effetto sul valore di A (2). Facendo i calcoli supponendo 50, 100 o 1000 atmosfere, è bene evidente che in tutti i casi A è la stessa, eppure allora non si può

(1) L'espressione « contrazione dell'indice » è stata introdotta da Pulfrich e l'ho adottata perchè mi pareva molto conveniente.

(2) È possibile che, se si trattasse di pressioni molto grandi, si troverebbero variazioni nel valore di A; ma non lo si può dire, poichè il fatto non è ancora stato verificato. So solamente che esperienze sono in corso di esecuzione a Londra a proposito di questo soggetto. Anche se i numeri assoluti non sono più gli stessi, è facile prevedere che il fatto importante rimarrà: cioè la diminuzione di A nella serie.

più dire che $v_1 = v$. D'altra parte, se si considerano coll'autore pressioni tanto deboli che le variazioni di volume siano trascurabili, è evidente che, *a fortiori*, anche le variazioni dell'indice saranno trascurabili, poichè questa proprietà varia, nei casi considerati, da 3 a 4 (in generale A) volte meno che la densità. Non occorre dimostrare che se una sostanza a una temperatura definita è sottoposta a una pressione tanto debole che continui ad occupare lo stesso volume, è impossibile calcolare, sia la variazione del suo volume, sia quelle del suo indice; in questo caso, il valore A è $\frac{0}{0}$.

Parlando del paragone che ho fatto di un liquido e il suo prodotto di polimerizzazione, l'autore dice che nei due casi si ottiene presso a poco lo stesso valore per la rifrazione specifica. Il Mazzucchelli afferma allora che anche il volume specifico è poco diverso. Ma questa analogia nella rifrazione specifica proviene dal fatto che le *variazioni* di $n - l$ al numeratore e quelle di d al denominatore si compensano approssimativamente; ciò però non vuol dire in nessun caso che l'una o l'altra di queste costanti fisiche considerata *per sè* sia la stessa per un liquido e il suo polimero. Del resto, basta osservare che la densità dell'aldeide è 0,7799 mentre quella della paraldeide è 0,9943; la differenza è più forte ancora fra l'acetilene ($d = 0{,}381$) e il benzolo ($d = 0{,}8881$) [1]. Va da sè che le conclusioni risultando da una deduzione tanto poco giusta non si reggono in piedi.

Nella parte riguardante le miscele binarî, l'autore dice che si può dare alla formula di Schrauf la forma seguente:

$$\frac{D - D_v}{D} = \frac{N - N_v}{N - 1}.$$

Non capisco come si possa far derivare semplicemente questa formula da quella di Schrauf

$$\frac{N - 1}{D}(p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2;$$

le grandezze p_1 e p_2 non possono eliminarsi. La formula attribuita a Schrauf è insomma quella di Pulfrich nella quale α è supposito uguale all'unità. La supposizione è abbastanza audace [2], ma questo non c'entra; infatti, l'autore ha fatto una confusione tra la formula di Schrauf e quella di Pulfrich: può darsi bene che la formula di Schrauf non si verifichi esattamenre quando $\alpha = 1$, e può anche darsi che si verifichi accidentalmente quando α è dif-

[1] Journ. Chim. phys., 1911, 93-94.

[2] Per i miscugli alcool etilico + sulfuro di carbonio, α oltrepassa 2 per piccole lunghezze d'onda.

ferente dell'unità. Esiste inoltre un errore fondamentale nel ragionamento del Mazzucchelli: egli s'appoggia sulla relazione di Pulfrich così generalizzata per dimostrare che si poteva prevedere la grandezza della mia costante A. La formula di Pulfrich è dello stesso ordine della mia; si potrebbe anche appoggiarsi sulla mia per dimostrare che si poteva prevedere il valore α di Pulfrich. Ciò che era da farsi era questo: partire da considerazioni indipendenti da qualsiasi formula di miscele o di contrazione e dimostrare che ho avuto torto — e perchè — di fare due cambiamenti nel secondo membro dell'equazione di Pulfrich: 1) di sostituire la considerazione dell'indice direttamente osservato n a quella del ritardo $n - 1$; 2) di calcolare l'indice teorico n_x secondo una formula nella quale non interviene la densità. Questa dimostrazione non è stata fatta.

Del resto, ammesso anche il fatto che — secondo l'autore — la grandezza A si potrebbe più o meno prevedere, ciò non toglie niente alla sua regolarità e alle leggi generali che ho potuto dedurre dall'esame di una quarantina di mescolanze acquose. Infatti, la formula (4) dell'autore, ossia

$$1 - \frac{N_0 - 1}{N - 1} = A\left(1 - \frac{N_s}{N}\right),$$

non è simmetrica, come pretende il Mazzucchelli, poichè abbiamo al denominatore del secondo membro l'indice osservato N e al denominatore l'indice diminuito dell'unità $N - 1$; è dunque evidente che se N varia, queste variazioni si faranno sentire differentemente nel primo e nel secondo membro. A proposito dello stesso paragrafo (in fondo alla pagina 756), farò altre tre osservazioni:

1) L'indice di rifrazione non è « la grandezza più irregolarmente variabile » in una mescolanza; la curva che unisce fra loro gli indici osservati ha un comportamento regolare senza singolarità, come nel caso della curva di densità;

2) Il fatto che questa curva può attraversare un massimo o minimo intermedio è casuale e dipende dalla grandezza degli indici dei corpi mescolati; ciò si osserva tanto più facilmente, quanto più questi indici sono vicini (caso dei miscugli: alcool metilico + acqua) e tanto meno quanto più sono differenti;

3) *Coeteris paribus*, le curve di densità presenteranno più facilmente un massimo u un minimo che le curve dell'indice, poichè per la densità, la differenza colla curva teorica è parecchie volte più grande (in generale A volte) più grande che nel caso dell'indice.

Continuando nel suo ragionamento, il Mazzucchelli dice che, facendo diverse supposizioni, si ottiene $A = \frac{N}{N - 1}$, cioè che nel caso limite, la

grandezza A per un miscuglio deve essere la stessa che la grandezza A per un liquido puro. A questo farò le obiezioni seguenti:

1) Questa conclusione suppone che l'indice di rifrazione delle sostanze in mescolanza sia sensibilmente lo stesso, ciò che non è vero in molti casi, particolarmente per le sostanze cicliche miste coll'acqua, e ancora meno per certi miscugli non acquosi, a proposito dei quali farò prossimamente una pubblicazione;

2) La sola serie organica studiata dal punto di vista dell'influenza della pressione è la serie degli alcoli monovalenti; risulta da questa che si può fare solamente un ravvicinamento tra il valore A per i miscugli e per i corpi puri, nel senso che si ha nell'uno e nell'altro caso una diminuzione quando si considerano i termini superiori della serie. Ma in nessun caso si potrebbe dedurre che i numeri siano gli stessi; colla pressione si trovano fra un termine e l'altro differenze molto più piccole (3 o 4 volte), cosicchè non si può più parlare di similitudine pei termini superiori della serie;

3) Il concetto generale del mio contradittore è che i valori di A sono in rapporto diretto colle grandezze assolute degli indici, cioè che A diminuisce quando n aumenta; basta rileggere un poco attentamente la parte del mio lavoro che tratta delle soluzioni acquose per essere convinti che questo è direttamente in contradizione con i dati sperimentali e che le particolarità costitutive (gruppi OH, ecc.) influiscono molto sul valore di A.

In realtà, il fenomeno è molto più complesso, cosa di cui non si deve meravigliarsi, poichè si tratta in un caso di un corpo puro, nell'altro di un miscuglio binario. Come esempio molto dimostrativo esporrò il caso di una mescolanza sulla quale le esperienze saranno pubblicate fra poco. Nel capitolo della compressione, ho mostrato che A è uguale a 3,867 per l'alcool etilico e a 2,243 per il sulfuro di carbonio (1). Per le miscele di questi due liquidi, si trova come valore di A il numero $0,5$. È inutile dire che non si tratta più di un rapporto diretto; la sola cosa che resta da farsi, è di continuare le esperienze su altri sistemi binarî (e specialmente non acquosi) e sui corpi puri (per compressione).

Riguardo al caso speciale delle sostanze ionizzate, per la quale A aumenta regolarmente colla diluizione (dissociazione elettrolitica), il Mazzucchelli si riserva di fare obiezioni; credo pure bene stabilito che la dissociazione è un fenomeno di un altro ordine, secondario, deformante in un certo modo la grandezza di A; ho mostrato, appoggiandomi sui fenomeni di rifrazione e di polarizzazione rotatoria magnetica (2), che si tratta di una « distensione », di una « diluzione » dell'etere intramolecolare. Da questo

(1) Journ. Chim. phys., 1911, pp. 84 e 87.

(2) Bull. Ac. Roy. Belg., 1910, 850; Journ. Chim. phys., 1911, 351.

risulta da una parte una diminuzione dell'indice, che è insomma la densità di questa zona d'etere, e d'altra parte un aumento della rotazione magnetica, perchè questo etere diluito offre meno resistenza all'azione del campo magnetico.

Desidererei, per terminare questa risposta, insistere sul punto seguente: questo valore A risulta semplicemente dal porre in rilievo dei dati sperimentali; i numeri trovati per A costituiscono rapporti assolutamente indipendenti, non solamente da qualsiasi formula che colleghi fra loro densità e indice, ma ancora di qualsiasi teoria ottica. Essendo dunque l'espressione di *fatti d'osservazione*, è impossibile che la costanza di A sia il « risultato di una compensazione algebrica bene riuscita e degna di essere notata ». Il lasciare alla mia espressione, come fa il Mazzucchelli, niente altro che il merito di una formula d'interpolazione, sarebbe per me una consolazione realmente troppo magra: una semplice interpolazione grafica darebbe gli stessi risultati.

Geologia. — *Il Pliocene dell'isola di Citera.* Nota di B. Nelli, presentata dal Socio C. De Stefani.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Sui minerali del giacimento di Tiriolo* (provincia di Catanzaro). II. *Minerali non prima osservati.* Nota di U. Panichi, presentata dal Socio G. Struever.

In questa nota passo all'esame di altri minerali nuovi per il giacimento di Tiriolo.

Mesolite. — Nella roccia *b* alterata, biancastra, spinellifera, si rinviene pure una sostanza in forma di graziosi coni o ventagli a struttura fibroso-raggiata, la cui lunghezza raggiunge anche tre o quattro centimetri e le cui fibre sono assai fragili per sfaldatura trasversale. Ha colore roseo, carnicino, e in alcuni punti quasi bianco. È facilmente fusibile con tranquillo ribollimento, perde acqua in tubo chiuso, è solubile in acido cloridrico con residuo di silice gelatinosa. La soluzione dà abbondante il precipitato dell'allumina.

Si tratta adunque di una zeolite. La sua lucentezza vitrea e non madreperlacea fa ritenere che non appartenga al gruppo della stilbite; l'aspetto ricorda piuttosto un termine della serie mesolite-scolecite, se non un termine del tipo più raro bergmannite-lehuntite. Eseguita l'analisi quantitativa, questa

ha mostrato che la suddetta zeolite ha la composizione di una mesolite. Ho trovato infatti:

SiO^2	45,08
Al^2O^3	24,86
CaO	8,76
Na^2O	6,02
H^2O	14,25
	98,97

Prehnite. — È da notare talvolta in vicinanza dell'epidoto, la presenza di piccole plaghe di una sostanza bianca, appena verdognola, compatta con aspetto di stearica, qua e là in masserelle mamillonari; provvista di qualche cavità tappezzata di piccolissimi cristalli appartenenti alla stessa sostanza, ma per lo più appannati, con spigoli rotondeggianti e non misurabili. L'aspetto e il comportamento al cannello e cogli acidi indicano trattarsi di prehnite, minerale che, come è noto, suole accompagnarsi coll'epidoto. Ho potuto confermare, con qualche misura goniometrica sopra alcuni pochi cristalletti provvisti di faccie discretamente piane e lucenti, che i valori angolari corrispondono a quelli della prehnite. Infatti, vi ho riscontrato le forme {001}, {010}, {110} ed ho misurato gli angoli:

$110 : 1\bar{1}0 =$ circa $80° \frac{1}{4}$
$010 : 001 =$ » $90° —$

Brandisite. — Incluse nella stessa roccia si osservano pure delle piccole masse lamellari, bianche, o biancastre, o verdastre, più di rado verdi con macchie azzurrognole, che hanno lucentezza fra vitrea e madreperlacea, decisamente vitrea sulle superficie libere. Le lamelle hanno spesso un contorno pressochè poligonale e struttura finemente raggiata. Sono, per lo più, accatastate, o costituendo una pila di lamelle, o con disposizione a rose. Non sono flessibili, anzi sono assai fragili e si sfaldano con difficoltà. Le lamelle più bianche sono subtrasparenti, le altre opache. Alla scalfittura presentano resistenza un poco maggiore della fluorite.

Questi primi caratteri lasciano tuttavia incerti sulla esatta determinazione del minerale. Il contorno indeciso, grossolanamente esagonale, non permette nessuna misura goniometrica. La poca trasparenza richiede per l'esame ottico lamelle sottilissime, le quali si mostrano quasi inerti alla luce polarizzata; il pleocroismo non è sensibile.

La sostanza in tubo chiuso perde poca acqua, alla fiamma del cannello imbianca un poco sulle punte e così rimane senza fondere. L'acido cloridrico non la scioglie, l'acido solforico concentrato l'attacca a caldo.

L'analisi chimica ha dato per risultato:

SiO^2	22,83
Al^2O^3	43,20
Fe^2O^3 (1)	5,38
MgO	21.78
CaO	2,53
Perdita per arroventam.	3,29
	99.01

I surriferiti caratteri e l'analisi quantitativa portano a definire il minerale come brandisite, sebbene il colore, per lo più biancastro, e la debole attività ottica, non siano caratteristici della brandisite; fu peraltro già rilevato che la brandisite alterata si fa biancastra e che in essa si fa debole la birifrazione ed il pleocroismo. Quindi io ritengo trattarsi appunto di brandisite alquanto alterata: e la presenza di questo minerale non è affatto strana; anzi fa pensare alle analogie fra il giacimento di Tiriolo e quelli della Val di Fassa (Toal della Foia, M. Pesmeda, Palle rabbiose), dove pure si trova la brandisite associata coll'idocrasio, collo spinello e colla calcite sul contatto fra i calcari riferiti al trias e la sottostante roccia (sienite augitica). L'analogia poi si fa anche più evidente per il fatto che la brandisite si trova in quel giacimento associata anche con fassaite. Ora la fassaite esiste pure nel giacimento di Tiriolo, come ora dirò.

Fassaite. — Quando visitai la collezione di Catanzaro, notai subito alcuni campioni colla scritta: « Epidoto di Tiriolo ». Avutili in studio, in breve potei convincermi che in realtà non si trattava di epidoto, ma di fassaite, e fra poco lo dimostrerò.

Ho già detto sopra che epidoto di Tiriolo a struttura fibroso-raggiata fu indicato per la prima volta da Lovisato; e che io pure ne ho trovato a Tiriolo. Il Neviani poi descrisse un epidoto della stessa località colle seguenti parole (2): « Nella calcite azzurra spatica, che abbonda in questa massa calcarea, sonvi dei filoncelli ripieni di piccoli cristalli parimenti di epidoto verde, alquanto alterati, però abbastanza nitidi per poterne riconoscere due forme distinte: una di queste ha l'habitus essenzialmente prismatico, l'altra si avvicina alla forma trapeziana della selenite, e per la curvità delle faccie, meglio ancora si rassomiglia alla forma lenticolare della selenite stessa. I più grandi fra i primi cristalli raggiungono i 9 mm. di lunghezza, gli altri ne hanno appena 4 ». Non v'ha dubbio, sia dalla riportata descrizione, sia dalla indicazione dei cartellini della collezione, che questi sono appunto i cristalli da me esaminati e riconosciuti per fassaite. Mi affretto ad aggiungere che non è strano che questi possano essere stati ritenuti come epidoto, giacchè è

(1) Portato tutto a ferrico.
(2) Loc. cit., pag. 8.

nota, e l'avverte anche il Dana (1), la somiglianza fra l'epidoto e la fassaite.

A Tiriolo ho avuto la fortuna di trovare anch'io alcuni di tali cristalli, impiantati in piccole cavità della calcite *a*, la quale ivi era in contatto con la solita roccia *b* alterata.

Sono verdi (verde pistacchio, verde porro) con qualche chiazza azzurrognola; poco lucenti, assai alterati, e molto fragili. Alcune faccie sono divenute biancastre per una sostanza di aspetto steatitoso che le ricopre.

Che poi siano effettivamente di fassaite, lo mostrano anzitutto i valori angolari misurati al goniometro, i quali non corrispondono all'epidoto, ma sono invece quelli noti per il pirosseno (vedi prospetto). Nei cristalli più grossi, ad abito prismatico, abbiamo quattro faccie dominanti, che formano gli angoli rispettivamente di 87° e 93° circa, proprî della forma $\{110\}$ del pirosseno: mentre nell'epidoto il solo angolo vicino a questo potrebbe essere $001 : \bar{2}01 = 89°.27'$ conciliabile coll'allungamento dei cristalli di epidoto secondo l'asse *b*; ma in tale ipotesi tutti gli altri angoli non corrispondono più a quelli dell'epidoto.

Inoltre, considerati i cristalli come pirosseno, notiamo che il grande sviluppo delle faccie di $\{110\}$ ed il colore verde portano a pensare che trattisi di augite verde: ora i cristalli di Tiriolo si presentano spesso geminati e la geminazione corrisponde appunto a quella descritta da v. Rath per la fassaite di Toal della Foia, cioè la geminazione secondo (100), caratteristica della varietà *Pyrgom* (2).

Anche l'esame della durezza, sebbene io non abbia avuto qui i mezzi per farne una esatta determinazione, contribuisce alla dimostrazione che qui si tratta di pirosseno e non di epidoto: infatti, l'ortose ne scalfisce in modo evidente anche le faccie più lucenti, che sono le più dure, mentre non scalfisce il vero epidoto che pur trovasi a Tiriolo. La durezza si avvicina a quella dell'apatite sulle faccie migliori; sulle altre, più o meno imbiancate, scende al disotto della durezza della fluorite.

Le forme riscontratevi sono le seguenti:

$a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $z\{021\}$, $o\{\bar{2}21\}$, $(s\{\bar{1}11\})$, $(\lambda\{\bar{3}31\})$

Le forme chiuse in parentesi sono inadatte a misure goniometriche.

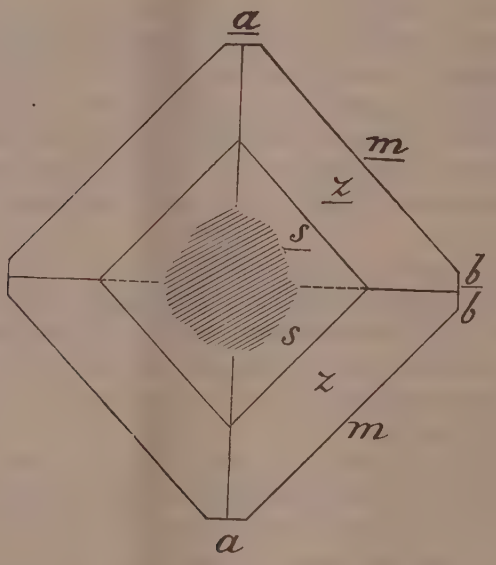
Ecco alcune misure:

Spigoli	N.°	Valori estremi	Medie	Valori calcolati
$110 : 1\bar{1}0$	5	$92°32' - 93°12'$	$92°47'$	$92°50'$
$021 : 0\bar{2}1$	3	96.59 - 97.10	97.4	97.11
$021 : 100$	1	—	$79,30\,^1/_2$	79.36
$001 : \overline{001}$	1	—	31.25	31.40
$\bar{2}21 : \bar{2}\bar{2}1$	2	83ca - 84.4	—	84.11

(1) Trattato del 1893, pag. 358.

(2) Zeitschr. d. Deutschen geol. Gesellschaft. Berlin 1875, XXVII, Bd. 2 Heft, pag. 381.

I cristalli ad abito prismatico, i quali, come osservò Neviani, sono in generale più grossi degli altri, presentano abitualmente la geminazione secondo (100). La differenza fra questi cristalli e quelli di Toal della Foia sta soprattutto nel poco o nessuno sviluppo della base *c* per i cristalli di Tiriolo. Uno solo di questi cristalli mi permise la misura angolare fra le basi dei due gemelli. Inoltre, in questi cristalli non ho mai osservato la forma $p\{\bar{1}01\}$ che, minimamente sviluppata, si osserva in quelli descritti da v. Rath.



Ciò peraltro non significa che detta forma manchi a Tiriolo, sia per il piccolo numero di cristalli esaminati, sia perchè in corrispondenza della forma *p* i cristalli di Tiriolo sogliono essere corrosi, come indica la porzione tratteggiata della figura, nella quale le linee punteggiate indicano angoli rientranti, analogamente a quanto avviene nella corrispondente figura del v. Rath. A volte la corrosione si estende alla porzione terminale di uno dei due gemelli.

I cristalli più piccoli, che al Neviani ricordano per aspetto la selenite, non si prestano che per misure angolari grossolane e non sono altro che la combinazione delle forme *m*, *o*, *z*, *b* (*b* assai sviluppata) corrispondente alla figura del Levy, riportata nel Trattato dell'Hintze, a pag. 1059.

Fassaite e Brandisite si trovano adunque nel giacimento di Tiriolo, ove accompagnano, sia pure in piccola quantità, i minerali qui dominanti: calcite, spinello, idocrasio, granato. Ciò, come sopra ho detto, ricorda una certa analogia di circostanze che si verifica nella parte meridionale dei M. Monzoni. Quanto alla fassaite, anche presso Traversella, a Montaieu, si trova associata

con granato, epidoto ed altri minerali, entro un ammasso composto essenzialmente di magnetite, pirosseno e calcare, intercalato nella sienite (1).

Non sarà perciò senza importanza conoscere una nuova località di questo non frequente minerale, in condizioni notevoli di paragenesi.

Se mi sarà dato di fare nuove mine, che mi procurino più copioso materiale, spero tornare in seguito ad illustrare più ampiamente i minerali del giacimento di Tiriolo.

Chimica. — *Sui nitroderivati aromatici*(2). Nota II di R. Ciusa, presentata dal Socio E. Ciamician.

In una Nota precedente sullo stesso argomento io avevo fatto osservare che era necessario risolvere la questione se fra le due proprietà più importanti dei nitroderivati aromatici — quella di essere in solventi dissocianti dissociati e quella di fornire prodotti d'addizione — vi fosse o no una relazione (3).

Come recentemente A. Werner (4) ha fatto osservare, il trinitromesitilene, che in soluzione formica non è affatto dissociato (5) si scioglie nella dimetilanilina dietilanilina ed anilina con colorazione gialla: qualche cosa di simile io ho osservato colla difenilamina. Quest'ultima sostanza scioglie a caldo il trinitromesitilene con colorazione rosso-aranciata (6). Tutto ciò evidentemente porta ad ammettere che il trinitromesitilene sia capace di fornire dei composti di addizione benchè assai labili. Si può concludere quindi che tra la proprietà dei nitroderivati aromatici di poter essere dissociati e quella di fornire dei prodotti d'addizione non pare vi sia alcuna relazione.

A. Werner inoltre nel suo interessante lavoro fa vedere come il tetranitrometano sia capace di fornire dei prodotti d'addizione, più o meno intensamente colorati, con tutte le sostanze che ordinariamente si addizionano ai nitroderivati aromatici, non solo, ma anche con tutte le sostanze non sature in generale (7).

Questo fatto è per la conseguenza dei prodotti d'addizione dei nitroderivati di importanza capitale, perchè il tetranitrometano non può addizionarsi

(1) Vedi Strüver, *Cenni sui giacimenti di Brosso, Traversella e Montaieu*, in appendice alla Memoria sulla pirite del Piemonte e dell'Elba. Acc. delle Scienze di Torino, 1869, pag. 43.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Rendiconti Reale Accademia dei Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 64.

(4) Berichte, *42*, 4324.

(5) G. Bruni, Gazz. Chim. It., *30*, 2°, pp. 76, 317; *34*, 2°, pag. 479.

(6) A freddo la colorazione sparisce.

(7) A. Werner, loc. cit. Vedi anche J. Ostromisslensky, Berichte, *43*, 197.

altro che per valenze secondarie secondo lo schema

$$(NO_2)_3CNO_2 \ldots\ldots\ldots X$$

dove X rappresenta o un'amina od un idrocarburo aromatico, un idrazone, ecc. ecc.

Ciò porta a considerare i composti d'addizione dei nitroderivati alla stessa stregua dei sali complessi della chimica inorganica: in altre parole i prodotti d'addizione sarebbero i composti complessi organici (1).

Secondo quanto ho detto più sopra era naturale che io ricercassi se il tetranitrometano sia, in solventi dissociati, dissociato o no: *a priori* non si può fare alcuna previsione. Da una parte si ha per i nitroderivati l'indipendenza su ammessa tra la proprietà di addizionarsi e quella di esser dissociati; dall'altra si ha, come io ho dimostrato (l. c.) che per poter esser dissociato non è necessario nel nitroderivato la presenza di un atomo di idrogeno mobile, ma basta la presenza di un gruppo nitrico in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo nitrico.

Dai numeri qui sotto riportati si vede che il tetranitrometano in soluzione formica non è affatto dissociato.

C	Δ	M (K = 27,7)	Calcolato $C(NO_2)_4$
0,734	0,106	192	
1,75	0,245	198	196
5	0.625	222	

Questo fatto una volta di più porta ad una completa indipendenza fra la proprietà dei nitroderivati di addizionarsi e di poter esser dissociati.

Geografia fisica. — *Sulla geomorfologia del lago del Nahuél Huapí e della valle del Rio Negro.* Nota di G. Rovereto, presentata dal Corrisp. A. Issel.

Nel novembre dello scorso anno intrapresi un lungo viaggio di esplorazione geologica della valle del Rio Negro per incarico avutone dalla Direzione generale di irrigazione della nazione Argentina. Del risultato di tali ricerche ho già presentato ai miei capi una estesa relazione, concernente in particolar modo le osservazioni di geologia applicata, e sto ora preparando un altro scritto, destinato alla pubblicità, sulle osservazioni di geologia stratigrafica e di geomorfologia, a cui collaborerà il mio amico e collega Riccardo Ugolini per la parte petrografica. In questa Nota preliminare do ora un breve

(1) Vedi a questo proposito H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, pag. 56. Leipzig (V. S. Hirzel) 1911. A Werner, loc. cit., pag. 4327.

cenno di alcune osservazioni, che credo fatte per la prima volta, intorno all'estesissimo territorio argentino, relative specialmente all'origine del lago Nahuél Huapí e dell'altipiano in cui è incisa la valle di Rio Negro.

Cominciai il mio studio dal lago del Nahuél Huapí, coll'investigare in qual modo si poteva sbarrare e ridurre quel lago ad un bacino di riserva, regolatore della portata del Rio Negro: e, come geomorfologo, rimasi subito profondamente colpito dalle anomalìe del suo contorno e dal bizzarro modellamento delle sue rive.

Per la sua superficie di km. q. 535, il lago può essere paragonato a quelli di Costanza e di Ginevra; ma per la sua forma costituisce un tipo a sè, assolutamente caratteristico, che si osserva nelle Ande meridionali, e di cui il Nahuél Huapì è l'esempio più settentrionale: a tale tipo può conferirsi il nome di *andino*.

Il lago di tipo andino ha un contorno assai irregolare, ossia è diramato in *bazos* o braccia, che ricordano i fiordi marittimi, ed ha rive articolate ed accidentate da sporgimenti di vario genere, accompagnati da isolette; frequentemente è cinto da bassi rilievi subordinati alle Ande, e modellati in modo tutto speciale, in forma cioè di gobbe, che ricordano le gibbosità del cammello (*rilievi a dorso di cammello*), oppure di schiene arcuate ed allungate come quella di un cetaceo (*rilievi a dorso di cetaceo*). In complesso, si potrebbe paragonare ad un grande lago alpino, provvisto di fiordi norvegesi, diramanti da esso con frazionamento insulare e peninsulare paragonabile a quello di alcuni laghi svedesi o finlandesi.

A nord del lago di Nahuél Huapí, dal 40° al 39° di latitudine meridionale si hanno invece i laghi di tipo alpino normale, ossia allungati secondo una valle preesistente.

Questa distribuzione topografica della foggia dei laghi va d'accordo con il grado di sviluppo che ebbero, a seconda dei paralleli che tagliano le Ande, le diverse fasi glaciali. Durante la fase più antica, un enorme mantello di ghiaccio di tipo artico coprì la parte più meridionale del continente, e fu di proporzioni a grado a grado minori col risalire verso il nord; per modo che in corrispondenza del Nahuél Huapí già apparteneva al tipo norvegese, ossia vi era un ghiacciaio a mantello nella parte mediana della Cordilliera, dal quale si diramavano ghiacciai vallivi, occupanti le parti periferiche. Per essi, tutta la parte mediana della catena andina è levigata e piallata sino al sommo, e scolpita in *vette coniche* molto peculiari e caratteristiche; solo qualche cima assai elevata, come il Tronador (m. 3400) della parte mediana, ed altre di minore altitudine, ma situate più oltre verso la periferia, come il gruppo del Catedral, emergevano da quel mare di ghiaccio ed hanno perciò vette a foggia alpina, con pendìi diruti e creste sottili. Susseguirono altre quattro espansioni glaciali, di cui ben riconoscibile l'ultima, che fu interamente di tipo alpino.

Ora è da vedersi se il lago di tipo alpino è dovuto a questo grande sviluppo della glaciazione, e rappresenta quindi, nella serie del ciclo erosivo glaciale, una forma estremamente matura, oppure se hanno contribuito a formarlo altri attivi agenti geomorfologici: ad esempio, degli sprofondamenti; perchè, in realtà, le sue rive, così accidentate e irregolari, somigliano molto alle coste marine che conseguono da una sommersione per opera di un bradisismo discendente.

Ricordo che quando, a fine di spiegare l'origine dei laghi glaciali della Scozia, si avanzò per la prima volta l'ipotesi che essi fossero dovuti a depressioni manifestatesi in una valle preesistente, si osservò che le acque così raccolte nella valle principale avrebbero dovuto risalire nelle valli secondarie laterali, determinando perciò un tipo di lago molto diramato e articolato; ma non verificandosi ciò in quei laghi, e neppure in quelli alpini, il concetto che voleva i grandi laghi glaciali prodotti da una interclusione tettonica venne abbandonato, e rimase solo quello che fossero dovuti alla escavazione glaciale. Ma, nel caso del tipo andino, si verifica precisamente il contrario, per cui l'ipotesi fuori di proposito avanzata per i laghi di Scozia, per il lago di Zurigo, per quello di Como, potrebbe invece essere giustamente applicata ai laghi delle Ande.

Non mi pare, però, che sia ora prudente risolvere il dubbio, poichè, come si è detto, il tipo andino si può spiegare anche in altro modo: in favore dell'ipotesi della grande azione glaciale, e della maturità quindi delle forme, sta il fatto della distribuzione geografica; in favore dell'ipotesi tettonica si può osservare che quasi in corrispondenza del parallelo del Nahuél Huapí anche la costa cilena comincia a frastagliarsi per una recente sommersione; si può notare parimente che il lago trovasi su di una depressione trasversale alla catena, e che in altre regioni, dove si ebbe la glaciazione a mantello, come nella Nuova Zelanda e in Norvegia, esistono i laghi di tipo andino.

Ciò che è certamente dovuto alla grande maturità che raggiunse l'erosione glaciale, è la quasi assenza, intorno al lago, di parecchie delle caratteristiche morfologiche così frequenti, ad esempio, nelle Alpi, quali sono i circhi, le discontinuità glaciali di defluenza e di confluenza, i profili a truògolo, le deviazioni verso monte dei solchi dei rivi laterali; per modo che, a vece di vette isolate e a creste sottili, di versanti profondamente incavati, si hanno monti conici, massicci e pieni; mancano le cascate e le troncature dei pendìi, sia a scaglioni, sia a gradini: solo si osservano, più o meno accennati, alcuni triangoli frontali, dovuti però ad una delle ultime espansioni; i *brazos*, benchè con versanti molto uniti e senza anse, hanno in massima un profilo a V, e ricordano ristrette e profonde valli fluviali. Mancante in questo lago e in tutte le Ande, salvo forse una eccezione di cui dirò in altro lavoro, è pure la defluenza terminale, che si osserva più o meno evidente nei grandi laghi alpini del versante italiano.

Dal modo con cui agli archi morenici succedono, lungo il Limay, i terrazzi fluviali, sono venuto alla conclusione che l'abbassamento del letto del Rio Negro, nel semipiano postcretaceo della Patagonia, e la produzione quindi delle alte ripe lungo il fiume, abbia avuto principio sul finire della prima epoca glaciale, in un periodo fluvio-glaciale che trovò l'altipiano patagonico ridotto ad un *erg* desertico, le cui arene formano ora la cosiddetta *arenaria grigia* del Rio Negro.

Si riconosce più verso nord, nei pressi di Bahia Blanca, che tale arenaria è contemporanea al deposito del *loess* bruno, che io ritengo riferibile al quaternario più antico; per cui, in questo periodo, dal deserto del sud i venti meridionali trasportavano verso il nord quelle particelle argillose che dovevano dar luogo ad una regione *loessica*, limite, come sempre, ad una regione desertica.

Le alte ripe, o *barrancas*, del Rio Negro, incise nell'arenaria grigia, risultano posteriori a tale periodo desertico, e non risalgono quindi oltre il quaternario; esse probabilmente appartengono alla prima fase fluvio-glaciale, ma contro di esse si hanno altre ripe che costituiscono una terrazza, la quale ha la stessa altezza della morena frontale del Nahuél Huapí, corrispondente all'ultima fase glaciale, per cui questa terrazza inferiore corrisponde all'ultima fase post-glaciale.

Quindi, le fasi glaciali che lasciano le maggiori tracce sono due: la più antica e la più recente; e la loro corrispondenza alle fasi dell'emisfero settentrionale mi pare molto notevole, poichè è una riprova del moderno concetto, secondo il quale, nel quaternario i mari in più volte calarono di livello, dando luogo dovunque, e necessariamente nello stesso tempo, al fenomeno del terrazzamento, collegato a quello delle espansioni glaciali.

Tutto il territorio argentino conserva le tracce delle più irregolari *pulsazioni climatiche*, paragonabili a quelle che più o meno sotto la stessa latitudine, si osservano in Africa e nell'Asia Centrale; dovunque, nel nord come nel sud, si riconosce che cicli aridi si alternarono con cicli umidi: e ciò non solo nel quaternario, ma anche nel terziario e nel cretaceo, poichè la serie cretacea del Rio Negro, già così ben conosciuta per opera del Roth e del Keidel, consta prevalentemente di arenarie, che io credo desertiche, alternate con marne e arenarie marine e fluviali, queste ultime con tronchi di vegetali silicizzati e con resti di dinosauri. Tutto ciò, sulla morfologia e sulla costituzione geologica dell'Argentina ebbe un'influenza preponderante.

Citologia. — *Sull'origine e sull'ufficio dell'ossalato di calcio nelle piante*. Nota del dott. Ioannes Politis, presentata dal Socio G. Briosi.

I numerosi studî che fin qui sono stati fatti intorno ai cristalli di ossalato di calcio non hanno potuto risolvere l'intricata questione riguardante la loro origine ed il loro significato biologico.

Arnò Aè (1) in seguito a esperienze sul *Crataegus Oxyacantha* ritiene l'ossalato di calcio un materiale di riserva. Questo, secondo l'autore, si trasporta dalle foglie morenti nei rami e nella primavera seguente, sciogliendosi, emigra nelle giovani foglie per servire come alimento.

De Vries (2) ammette che l'acido ossalico sia un prodotto secondario degli albuminoidi, che si forma in tutte o quasi le cellule turgescenti e quivi si combina con la calce, e sostiene che l'ossalato di calcio in forma di soluzione nel succo cellulare emigra dal luogo ove si forma nelle cellule ove noi lo troviamo cristallizzato.

De Vries basa questa sua ipotesi specialmente sul fatto che nelle cellule cristallofore finora non si sono riscontrati nè amido nè zucchero, sostanze dalle quali si possono formare acidi organici.

C. Acqua (3) in opposizione alle idee del De Vries fin dal primo suo lavoro sull'ossalato di calcio, sostiene che l'ossalato di calcio è generalmente insolubile nel succo cellulare e si accumula nelle stesse cellule nelle quali fu formato.

A tale conclusione giunse l'Acqua basandosi sulla osservazione che nella *Pircunia dioica* l'eliminazione dell'ossalato dal corpo della pianta avviene, oltrechè nel modo ordinario, anche per mezzo della cuffia radicale e sul fatto che egli rilevò sperimentalmente, che i cristalli di ossalato di calcio, una volta formati nella cuffia, non vengono più ridisciolti.

Ulteriori ricerche condussero l'Acqua (4) alle seguenti conclusioni:

(1) Arnò Aè., *Ueber die Physiologische Bedeutung des* in der Pflanzen vorkommen den Oxalsauren Kalks. Flora, 1869.

(2) De Vries, *Ueber die Bedeutung der Kalkablagerungen* in der Pflanzen Landwirth. Jahrbücher, Bd. X, Heft. 1 u. 2, 1881.

(3) C. Acqua, *Contribuzione allo studio dei cristalli di ossalato di calcio nelle piante*. Annuario del R. Istituto Botanico di Roma, anno III, 1887-89.

(4) C. Acqua, *Nuova contribuzione allo studio dei cristalli di ossalato di calcio nelle piante*. Malpighia, anno III, vol. III, 1889.

« L'acido ossalico ha origine in tutte le cellule turgide dei parenchimi corticali e midollari, dove combinasi con il potassio e si getta negli spazî intercellulari, con i quali probabilmente le cellule comunicano direttamente.

« Circolando negli spazî, l'ossalato solubile può giungere in contatto con le cellule cristallofore, ovvero può arrivare a queste per le comunicazioni intercellulari indipendentemente da essi.

« Nel suo tragitto non può combinarsi con i sali di calcio, che provengono dal terreno e si diffondono tra le molecole cellulosiche della parete, perchè è protetto, nell'interno delle cellule, dall'ectoplasma; negli spazî dai rivestimenti di questi.

« Una volta giunto nelle cellule cristallofore, l'ossalato potassico s'incontrerà con il calcio, poichè le proprietà speciali dell'ectoplasma di queste cellule sono appunto tali da lasciare entrare i sali di calcio.

« Le cellule cristallofore rappresentano adunque il luogo in cui si origina l'ossalato di calcio, ma non quello in cui si forma l'acido ossalico ».

Lo stesso autore, più tardi (1), ha intrapreso nuove ricerche sull'origine dell'ossalato di calcio, sperimentando sul *Mesembryanthemum acinaciforme* Linn, e sull'*Evonymus Japonicus* Linn.

In seguito a tali osservazioni l'autore conclude che nell'*Evonymus Japonicus* le pareti delle cellule cristallofore, specie nei tessuti verdi, hanno la proprietà di accumulare i sali di calcio che si diffondono allo stato di soluzione nel corpo della pianta; che la formazione dell'ossalato calcico in questa pianta avviene nelle stesse cellule ove si trova depositato; e che in fine anche le osservazioni compiute sul *Mesembryanthemum acinaciforme* parlano in favore di questa ipotesi.

Di fronte a siffatti risultati l'Acqua insiste nella sua prima opinione contro l'ipotesi della solubilità dell'ossalato di calcio nel succo cellulare.

Schimper (2). in opposizione a tale opinione, basandosi sul fatto da lui osservato che, specialmente nelle foglie di *Symphoricarpus*, di *Alnus* e di *Crataegus*, l'ossalato di calcio formatosi in origine in forma di macle nel mesofillo, si ridiscioglie per emigrare in appositi elementi delle nervature, ammette che questo sale presenti una grande mobilità, simile a quella dei prodotti dell'assimilazione.

Il medesimo autore distingue, rispetto alle condizioni in cui si forma, tre sorta di ossalato di calcio che designa coi nomi di primario, secondario e terziario.

Quello secondario, di cui specialmente si occupò l'autore, deriverebbe principalmente dalla scomposizione del nitrato ed anche del solfato e del

(1) C. Acqua, *Alcune osservazioni sul luogo di origine dell'ossalato calcico nelle piante.* Malpighia, anno III, vol. III, 1889.

(2) A. F. W. Schimper, *Ueber Kalkoxalatbildung* in den Laubblättern, Bot. Zeit., 1888, N. 5-10.

fosfato di calcio, che provengono dal terreno. Questi si decompongono nei tessuti verdi ove si accumulano, per opera della clorofilla sotto l'influenza della luce. In seguito a tale scomposizione si ha precipitazione del calcio sotto forma di ossalato e formazione di sostanze organiche azotate.

Tale ipotesi spiega il fatto da lui osservato che nelle foglie conservate all'oscurità, in quelle clorotiche e nelle fascie incolore delle variegate abbondano i nitrati, mentre il contrario accade nelle foglie esposte alla luce solare e nelle parti verdi delle piante variegate.

Schimper inoltre ha portato le sue indagini sulla questione dell'ufficio della calce nell'economia della pianta.

Egli, in seguito a culture di mais, piselli ecc., in soluzioni ora complete ed ora prive di alcuni elementi essenziali (calce, azoto, potassa, magnesia) giunse alla conclusione che la calce sarebbe necessaria per permettere il trasporto degli idrati di carbonio o combinandosi con essi in combinazioni capaci di attraversare le membrane, o rendendo queste ultime permeabili.

Così si spiega il fatto da lui rilevato che nelle piante, coltivate in soluzioni nutritizie prive di sali di calcio, l'amido non ha facoltà di emigrare in altri luoghi e si accumula nelle stesse cellule ove fu formato.

Finalmente, secondo Schimper, la calce, dopo avere compiuto l'ufficio accennato, viene rimessa in libertà e si combina con l'acido ossalico per formare l'ossalato.

Mentre Aè', De Vries e Schimper ammettono che l'ossalato di calcio può disciogliersi ed emigrare dalle cellule in cui fu formato colla stessa facilità colla quale emigrano gli idrati di carbonio, Wehemer (1), dopo avere ripetuto le osservazioni dello Schimper riguardanti l'emigrazione dell'ossalato di calcio, arriva a conclusioni opposte, concludendo che una tale emigrazione non ha fondamento.

Kohl (2), Palladin ed altri autori, ammettono che l'ossalato di calcio si formi durante la formazione degli albuminoidi dalle amidi col concorso degli idrati di carbonio.

Wehemer (3), in seguito all'osservazione che la presenza di una base attiva la formazione dell'acido ossalico, crede che la calce non venga assorbita dalla pianta per neutralizzare l'acido, ma probabilmente serva per concorrere alle trasformazioni chimiche che avvengono nell'ambiente cellulare. Parrebbe secondo questo autore più probabile che la formazione dell'acido

(1) C. Wehemer, *Das Verhalten des oxalsauren Kalkes* in den Blättern von Symphoricarpus, Alnus, und Crataegus. Bot. Zeit. Nr. 9-10, 1889.

(2) Kohl, *Anatomische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure* in der Pflanzen. Marburg. 1889.

(3) Wehemer, *Zur Physiologie der Kakteen*. Monatsschrift für Kakteen Kunde. Berlin, 1892.

ossalico sia causata dalla presenza della calce, piuttosto che questa sia assorbita per neutralizzare l'acido.

Wehemer infine insiste ancora nella sua opinione che l'ossalato di calcio, una volta formato, non si discioglie e resta depositato nelle cellule in cui si è formato senza potere essere impiegato in alcuna maniera.

Tale opinione non è condivisa dal Kraus [1] il quale, con Schimper ed Aè, considera l'ossalato di calcio accumulato nella corteccia degli alberi e degli arbusti come un materiale di riserva.

G. Kraus si è indotto a questa conclusione, poichè osservò nel *Ribes sanguineum*, nel *Pirus Malus* e nella *Rosa canina*, che nella primavera, durante lo sviluppo dei germogli, una parte dell'ossalato di calcio depositato nella corteccia si ridiscioglie ed emigra verso altre parti della pianta.

Egli sostiene che quest'ossalato si scioglie lentamente negli acidi ordinarî che trovansi di solito nei vegetali e nei loro sali.

In appoggio a una tale ipotesi vengono anche le osservazioni del Wahrlich [2].

Questo autore osservò una corrosione dei cristalli nei cotiledoni dei Lupini, quando essi vengono coltivati in terreno privo di calce, e accertò che i cristalli isolati della *Tradescantia discolor* e del *Bryophyllum calicinum* si sciolgono quando queste piante vengono coltivate in substrato come il precedente. Come solvente principale dei cristalli accennati servirebbe l'acido ossalico.

Anche Frank [3] ed altri autori osservarono il fenomeno della ridissoluzione dell'ossalato di calcio che riscontrai anch'io nei tubercoli del rizoma di *Bletia hyacinthina* Ait.

Buscalioni [4] poi osservò che in molte specie vegetali in cui si formano delle druse, queste, quando si trattano con un sale di rame, dànno luogo quasi sempre alla formazione di un precipitato cuprico che si localizza nel cosidetto « nucleo organico » delle druse, posto in evidenza per la prima volta dal Sanio [5].

Un altro fenomeno che mise in luce lo stesso Buscalioni è che simili precipitati (che egli chiamò « liberi » per distinguerli da quelli inclusi nelle

(1) G. Kraus, *Ueber das Kalkoxalat der Baumrinden*. Bott. Cent. XLIX, pag. 181.

(2) Warlich, *Ueber Calcium-Oxalat in der Pflanzen*, Inaug. Dissert.; Marburg. 1892.

(3) Frank, *Ueber die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime*. Pringsheim's Jahrb., f. Wissenschaftl. Bot. V, pag. 161.

(4) Buscalioni, *Studî sui cristalli di ossalato di calcio*. Malpighia, voll. IX-X, 1895-96.

(5) Sanio, *Ueber die in der Rinde dicot. Holzgewächse vorkomm. Krystallinischen Niederschläge, und deren Anat. Verbreitung*. Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaft. Berlin, 1857.

druse) si formano costantemente nei parenchimi dove avviene la formazione delle druse.

Buscalioni, dai molteplici tentativi che fece, non ha potuto risolvere la natura dei precipitati accennati, però ha notato che un dato sale di rame precipita sopra una sostanza organica e che, dalle reazioni che presenta, risulta essere mucillaggine di natura callosica o forse anche pectica.

Da ciò Buscalioni conclude che i cristalli di ossalato di calcio si originano in seno al plasma in quelle cellule ove trovansi accumuli delle mucillagini suddette.

Groom (1) ammette con Böhm e Schimper che la calce serve a neutralizzare l'acido ossalico, come velenoso per la pianta; senza calce il fenomeno dell'assimilazione verrebbe rallentato per l'accumulo di ossalato di potassio che nuoce all'anilasi.

Amar (2) è di parere contrario a tale ipotesi. Egli, in seguito ad esperienze ed osservazioni sopra un grande numero di piante contenenti cristalli di ossalato di calcio, conchiude che la calce sotto forma di nitrati, essendo necessaria alla costituzione ed al buon funzionamento fisiologico della pianta, viene assimilata fino ad una certa proporzione che varia secondo le specie; al disotto di questa proporzione essa si elimina sotto forma di cristalli di ossalato di calcio come un prodotto inutile. Da ciò l'autore deduce che la formazione di ossalato di calcio avrebbe per scopo l'eliminazione della calce superflua piuttosto che la neutralizzazione dell'acido ossalico.

Da questi cenni storici si vede quale divergenza di opinioni regna intorno all'origine e all'ufficio biologico dell'ossalato di calcio che è così ampiamente diffuso nel regno vegetale.

In un mio lavoro (3) ho esposto le ragioni che mi hanno indotto ad ammettere che la mucillaggine dei tuberi di *Orchis*, anzichè come la cellulosa, si comporti come il glicogeno.

Ivi inoltre notavo che questo idrato di carbonio si riscontra anche in altri generi appartenenti sia alle Orchidacee sia alle Bromeliacee, ove si forma costantemente nelle cellule in cui più tardi compare l'ossalato di calcio in forma di rafidi.

Di fronte a questi fatti concludevo che esiste una relazione tra glicogeno e ossalato di calcio.

Subito dopo, in un altro lavoro (4), in seguito a nuove ricerche, mettevo

(1) Groom, Ann. of. Botany, X, 1896, n. 37, pag. 91.

(2) Amar, *Sur le rôle de l'oxalate de calcium dans la nutrition des végétaux*. Annales des Sciences Nat., tome XIX, 1904, pag. 195.

(3) I. Politis, *Sulla presenza del glicogeno nelle fanerogame e sua relazione coll'ossalato di calcio* (Atti dell'Ist. Bot. di Pavia, vol. XIV.)

(4) I. Politis, *Sulla presenza di Amiloide nelle cellule cristallofore del Philodendron melanochrysum* Linden., *e del Ph. oxycardium* Schott (Atti dell'Ist. Bot. di Pavia, vol. XIV).

in rilievo che nel *Philodendron oxycardium* Schott., e nel *Philodendron melanochrysum* Linden., si forma costantemente nelle cellule, *destinate a diventare* cristallofore. una sostanza mucillagginosa che si comporta come l'amiloide. Ciò mi fece concludere che tra l'amiloide ed i cristalli di ossalato di calcio deve esistere un intimo rapporto.

Ora vediamo se tali conclusioni possono servire a portare un po' di luce sulla questione riguardante il luogo di origine e l'ufficio biologico dell'ossalato di calcio nelle piante da me studiate.

Da molto tempo Claude Bernard (1) notò che nell'amnios dei Ruminanti si trovano dei cristalli di ossalato di calcio e li considerò come un prodotto di ossidazione del glicogeno.

A questa opinione si è associato anche Errera (2) per spiegare la formazione dell'ossalato di calcio nel *Piolobolus* e in molti altri funghi dove esso si trova diffuso.

Come sopra si è detto, De Vries sostiene in appoggio alla sua ipotesi riguardante il luogo di origine dell'ossalato di calcio, che nelle cellule ove esso si trova depositato non sono stati mai riscontrati amido e zucchero, i quali possono considerarsi come materiale di formazione degli acidi organici.

Adesso però, dopo che io ho rilevato che nelle cellule cristallofore di diverse monocotiledoni si formano speciali idrati di carbonio (glicogeno, amiloide) e che esiste una relazione tra questi e la formazione dell'ossalato di calcio, credo che venga a mancare il principale argomento che De Vries porta in favore della sua ipotesi e che in opposizione ad essa si possa così concludere:

L'acido ossalico e l'ossalato di calcio hanno origine nelle cellule in cui questo sale si trova cristallizzato. L'acido ossalico proverrebbe dal glicogeno o dall'amiloide per ossidazione.

Ufficio biologico. — Seguendo lo sviluppo delle cellule raffidiofore di varie monocotiledoni, osservai (3) che esse, mentre da prima assomigliavano alle cellule vicine, poi si differenziano e diventano formatrici di speciali idrati di carbonio. Siccome questi ultimi si formano costantemente nelle cellule cristallofore suddette, ammisi, come già dissi, che fra essi e l'ossalato di calcio, che subito dopo appare in queste cellule, debba esistere una relazione e cioè che l'acido ossalico che serve alla formazione dell'ossalato, provenga dai detti idrati di carbonio. Questi si formerebbero dunque costantemente in determinati elementi per dare origine all'acido ossalico. È necessario quindi ammettere che quest'acido deve compiere una determinata funzione,

(1) Cl. Bernard. *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, 1878-1879, t. I, pp. 237-238.

(2) L. Errera, *L'épiplasme des Ascomycètes et le glycogène des végétaux*. Recueil de l'Inst. Bot. de Bruxelles, t. I, pag. 25.

(3) Politis, l. c.

che potrebbe essere per esempio quella di eliminare la calce superflua, come suppone Amar, o quella di formare cristalli di ossalato di calcio aventi qualche speciale ufficio biologico.

Ciò supposto credo che sia da escludersi l'ipotesi del Groom, del Böhm e dello Schimper, secondo la quale la formazione dell'ossalato di calcio avrebbe per scopo la neutralizzazione dell'acido ossalico come sostanza tossica per la pianta.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente comunica che hanno inviato ringraziamenti all'Accademia per la loro recente elezione: i Soci nazionali Angeli e Riccò: il corrispondente Tedone: i Soci stranieri: Dedekind, Hale.Larmor, Orth e Wagner.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

L'accademico Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Socî nazionali Bassani, Dalla Vedova, Pascal, Taramelli: dai Corrispondenti Silvestri, Venturi; dai Socî stranieri Howard Darwin e Lacroix: e dai signori Antoniazzi e Silva, Agamennone e Cavasino, Almerico da Schio, De Angelis d'Ossat e De Toni. Fa poscia menzione dell'opera del duca d'Orléans: *Campagne arctique de 1907*; dello studio del dott. Rintaro Mori: *Japan und seine Gesundheitspflege*, e di un volume, che fa parte dei lavori della Commissione per lo studio del beri-beri, pubblicato dalla sezione giapponese.

Il Presidente Blaserna presenta il vol. II dell'insigne opera: « Corpus Nummorum Italicorum » inviato in dono da S. M. il Re: questo volume riguarda: *Piemonte-Sardegna; Zecche d'oltremonti di Casa Savoia.* L'Accademia incarica unanime il Presidente di ringraziare l'Augusto Donatore pel dono prezioso.

Il Socio Pizzetti fa omaggio a nome dell'Accademico prof. Maggi, dell'opera: *Dinamica fisica* e ne parla.

CORRISPONDENZA

Aperta la seduta, il Presidente Blaserna dà il benvenuto ai Colleghi, e prima di iniziare i lavori del nuovo anno accademico, inneggia all'impresa

grandiosa e civilizzatrice che sta compiendo il nostro paese, per mezzo del suo esercito e della sua armata, nelle terre che un giorno erano dominio dell'impero romano. Mentre rammenta la parte avuta dall'Accademia nel favorire le ricerche delle nostre Missioni archeologiche nella Cineraica ed in Tripolitania e altre imprese scientifiche, invita i Socî ad acclamare alla fortuna delle armi italiane.

Il Socio Paterno aggiunge patriottiche ed efficaci parole; e l'Accademia unanime delibera d'inviare telegraficamente saluti ed augurî ai nostri soldati.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 18 giugno 1911.

Averone A. — Sull'antica idrografia Veneta. Saggio. (R. Magistrato alle acque per le provincie Venete e di Mantova). Mantova. 1911. 4°.

Bassani F. e Galdieri A. — Scavo geologico eseguito a Capri. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progresso delle Scienze », 1910). Roma, 1911. 8°.

Bericht des Präsidenten der Br. C. über den gegenwärtigen Stand der interakademischen Hirnforschung. Leipzig, 1910. 8°.

Bouty E. — Rapport sur une mémoire de M. Ém. Schwoerer intitulé: « Les phénomènes thermiques de l'Atmosphère ». (Extr. des « Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences » t. 151). Paris, 1910. 4°.

Butler Ch. P. — The Spectrum of Halley's Comet. (From the « Proceedings of the R. Society » vol. 84). St. Martin's Lane, 1911. 8°.

Colonnetti G. — Sul calcolo dei sistemi continui sui piedritti elastici. (Estr. dal « Giornale del Genio Civile » an. 1911). Roma, 1911. 8°.

Colonnetti G. — Sul moto di un liquido in un canale. (Estr. dai « Rendiconti del Circolo Matemat. di Palermo » t. XXXII). Palermo, 1911. 8°.

Correspondence concerning the classification of stellar Spectra. (Repr. from the « Astrophysical Journal » vol. XXXIII). Chicago, 1911. 8°.

Fantoli G. — Ricerche inerenti al riscaldamento nelle condotte ed alla graduazione della profondità di posa con analisi e confronti delle temperature massime nella rete dell'Acquedotto Pugliese. Genova, 1911. 8°.

Fantoli G. — Sulle origini di alcune valutazioni e statistiche che riguardano l'Idrografia Lombarda. (Dai « Rendiconti del R. Istit. Lomb. di scienze lettere e arti » 1911). Milano, 1911. 8°.

Helbronner P. — Déscription géometrique détaillée des Alpes françaises. T. I. Chaine méridienne de Savoie. Paris, 1910. 4°.

Koerner W. — Ueber die Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen. Leipzig, 1910. 8°.

Galdieri A. e Bassani F. — Scavo geologico eseguito a Capri. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progr. delle Scienze » 1910). Roma, 1911. 8°.

Garbasso A. — Fisica d'oggi, filosofia di domani. Milano, 1910. 8°.

Garbasso A. — I progressi recenti della Fisica teorica, sperimentale ed applicata. Milano, 1911. 8°.

Luigioni P. e Tirelli A. — Coleotteri del Lazio non citati come tali nel « Catalogo dei Coleotteri d'Italia » del dott. Stefano Bertolini. (Estr. dal « Bullettino della Società Entomologica italiana » an. XLII). Firenze, 1911. 8°.

Mc. Clean F. K. — Report of the solar eclisse expedition to Port Davey, Tasmania. May, 1910. Suffolk, s. d. 4°.

Pasquale F. — Del fulcro germinale nelle pianticelle in germinazione e della sua funzione biologica. (Estr. dal bollettino « l'Agricoltore » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Pupovac P. — Meine Friedenszahl — numerus pacis — $\pi\ 1{\cdot}8 + \sqrt{1{\cdot}8} = 1{\cdot}8 + + 0{\cdot}6\sqrt{5} = 3{\cdot}141640786499873817845$ 504....; als vollwertiges Verhältnis von Kreisumfang und Durchmesser. Wien, 1911. 8°.

Sacco Fed. — Cenni di geologia applicata sull'Appennino Meridionale. (Estr. dal « Giornale di Geologia prat. », an. VIII). Perugia, 1910. 8°.

Sacco Fed. — Il gruppo dell'Argentera. Torino, 1911. 4°.

Sacco Fed. — Il Gruppo del Cenisio-Ambin-Frejus. Studio geologico applicato al progetto di una nuova galleria ferroviaria tra la Valle della Dora Riparia e la Valle dell'Arc. Torino, 1910. 8°.

Sacco Fed. — L'Appennino Meridionale. Studio geologico sintetico. (Estr. dal « Bollett. della Società Geolog. Italiana » vol. XXIX). Roma, 1910. 8°.

Sacco F. — L'Appennino settentrionale e centrale. Sunto di studio geologico. (Estr. dal « Cosmos » di Guido Cora, ser. II, vol. XIII). Torino, 1911. 8°.

Sacco F. — L'évolution sélénologique. (Extr. de la Revue « Ciel et Terre »). Bruxelles, 1909. 8°.

Schwoerer Ém. — Les phénomènes thermiques de l'atmosphère. (Extr. des « Annales de Chimie et de Physique », 8e sér. t. XXI). Paris, 1910. 8°.

See T. J. J. — Researches on the evolution of the stellar systems. Vol. II. Lynn. Mass. U. S. A. 1910. 4°.

Tirelli A. e Luigioni P. — Coleotteri del Lazio non citati come tali nel « Catalogo dei Coleotteri d'Italia » del dottor Stefano Bertolini. (Estr. dal « Bullett. della Società Entomologica italiana » an. XLII). Firenze, 1911. 8°.

Vojětch Safarik. — Ladislav Pračka: Untersuchungen über den lichtwechsel älterer veränderlichen sterne. V. I. Prag, 1910. 4°,

Seduta del 5 novembre 1911.

Agammennone G. e Cavasino A. — Sulla presunta periodicità dei grandi terremoti che colpiscono la costa delle Marche e delle Romagne. Modena, 1911. 8°.

Antoniazzi A. e Silva G. — Misura diretta di una influenza perturbatrice locale sulla longitudine geografica dell'Osservatorio di Padova, determinata nel 1875. (Estr. dagli « Atti d. R. Ist. Ven. di sc., lett. ed arti » t. LXX). Venezia, 1911. 8°.

Arctowski H. — La dynamique des anomalies climatiques. Contribution à l'étude des changements de la répartition de la pression atmosphérique aux États-Unis. (Odbitka z « Prac Matematyczno-Fizycznych » t. XXI). Warszawa, 1910. 8°.

Arnould V. — La machine du monde. Bruxelles, s. d. 8°.

Bargagli P. — L'opera degli insetti nella formazione dell'*Humus*: Memoria. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. dei Georgofili » 5ª ser., vol. VII). Firenze, 1910. 8°.

Bassani F. — Sopra un Bericide del calcare miocenico di Lecce, di Rosignano Piemonte e di Malta. (Myripristis melitensis *A. Smith Woodward* Sp.) (con due tavole. (Estr. dagli « Atti R. Accad. delle sc. fis e mat. di Napoli », vol. XV, ser. 2ª). Napoli, 1911. 4°.

Battaglia M. — Alcuni fatti osservati sui conigli inoculati con trypanosoma « Nagana ». (Estr. dagli « Atti della R. Accad. Medico-Chirurgica di Napoli » 1910). Napoli, 1911. 8°.

Bellino E. e Tosi A. — Le compas azimutal Hertzien. (Extr. de « La Lumière Électrique » 1911). Paris, 1911. 4°.

Biglieri A. — La sistemazione del canale navigabile Pisa-Livorno, detto dei Navicelli. Pisa, 1911. 4°.

Borghino G. N. — Metodo generale di estrazione delle radici e di soluzione delle equazioni. Torino, 1911. 8°,

Botto A. — Soluzione geometrica del problema relativo alla duplicazione del cubo. Torino, 1911. 8°.

Calzecchi-Onest T. — Le mie esperienze

e quelle di Edoardo Branly sulla conduttività elettrica delle limature metalliche. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. » ser. II, vol XLIV). Milano, 1911. 8°.

Carvasino A. e Agamennone G. — Sulla presunta periodicità dei grandi terremoti che colpiscono la costa delle Marche e delle Romagne. Modena, 1911. 8°.

Chacón A. — La molécule cyclique. Une nouvelle hypothèse sur la benzène allotropie et polyméné. Montevideo, 1911. 8°.

Corpus Nummorum Italicorum. — Primo tentativo di un Catalogo generale delle monete medioevali e moderne coniate in Italia o da Italiani in altri paesi. Vol. II, Piemonte-Sardegna; zecche d'oltremonti di Casa Savoja. Roma, 1911. 4°.

Dalla Vedova G. — Filippo Porena. Necrologia. Roma, 1911. in fol.

Dalla Vedova G. — L'Oceanografia. (Estr. da « Atti della Soc. Ital. per il progr. delle scienze ». Roma, 1911. 8°.

Darwin G. H. — Scientific Papers: vol. IV. Periodic orbits and miscellaneous Papers. Cambridge, 1911, 8°.

Da Schio A. — Tavole per l'andamento annuo della temperatura di Vicenza tratte dal quarantennio 1866-1905: con una tavola grafica. (Estr. da « Memorie del R. Ist. Veneto di sc., lett. ed arti » vol. XXVIII). Venezia, 1911. 8°.

De Angeli d'Ossat G. — Ancora sulle nuove vedute in materia forestale. Risposta al comm. ing. F. Maganzini. Perugia, 1911. in fol.

De Angeli d'Ossat G. — Applicazioni della geologia. III. Nuove vedute in materia forestale. (Estr. da « Annali della Soc. degli Ing. e Arch. Ital. » 1911). Roma, 1911. 8°.

Del Guercio G. — Intorno ad alcuni Afididi della penisola Iberica e di altre località, raccolti da I. S. Tavares. (Estr. dal « Redia » vol. VII) Firenze, 1911. 8°.

D'Erasmo G. — Sopra alcuni avanzi di pesci cretacei della provincia di Lecce (con una tavola). (Estr. da « Atti della R. Acc. delle sc. fis. e matem. di Napoli » , ser. 5ª vol. XV). Napoli, 1911. 8°.

De Toni G. B. — Spigolature Aldovrandiane. — XI. Intorno alle relazioni del botanico Melchiorre Guilandino con Ulisse Aldrovandi. (Estr. da « Atti della R. Acc. di sc., lett. ed arti degli Agiati di Rovereto » ser. III, vol. XVII). Rovereto, 1911. 8°.

Duc D'Orléans. — Campagne arctique de 1907.

1. Microplankton des Mery et de Ihara par le dott. Alph. Meunier. (Con atlante).

2. Journal de bord et physique du globe.

3. Échinodermes, par Jamg A. Grieg.

4. Faune des Mousses Tardigrades par Ferd. Richters.

5. Étude lithologique de fonds recueillis dans les parages de la Nouvelle-Zemble, par I. Thoulet.

6. Mollusques et brachiopodes, par Ph. Dautzenberg et H. Fischer. Bruxelles, 1910-1911. 4°.

Faccin D. F. — L'eclisse totale di sole del 17 aprile 1912, visibile in Italia come parziale. (Estr. dalla « Riv. di Fisica, matematica e Scienze naturali » an. XII, 1911). Pavia, 1911. 8°.

Ferrari A. — Giacimento di amianto di Monte Aspro, Terranova Pausania (Sardegna). Cagliari, 1911. 8°.

Griffini A. — Grillacridi e Stenopelmatidi raccolti nella Nuova Guinea dal prof. L. Schultze. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Guérin-Ganivet J. et Legendre R. — Sur la faune des roches exposées au large de l'archipel des Glénans. (Extr. du « Bulletin du Muséum d'histoire naturelle » 1909). Paris, 1909. fol.

Guerrieri F. — Cometa Morehouse (1908 C.). (Estr. da « Riv. di Fisica, Matematica e Scienze naturali » an. XII). Pavia, 1911. 1°.

Guerrieri E. — Il nuovo pianeta « Interamnia » (1910 K U), (Estr. da « Rivista di Fis., Matem. e Scienze naturali » an. XII). Pavia, 1911. 8°.

Guerrieri E. — Statistica delle macchie solari isolate ed in gruppi e facole osservate durante l'anno 1910 nel R. Osserv. Astron. di Capodimonte. (Estr. da « Riv. di Astron. e Scienze affini » anno V). Torino, 1911. 8°.

Guerrieri E. — Stella nova Lacertae 137, 1910 di Espin, osservata a Napoli, posizione media al 1911. O. (Estr. da « Rendic. della R. Accad. delle Sc. Fis. e Matem. di Napoli » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Kajbić H. — Die Planeten als Passagiere anti-Newtonsche modernistische Ideen. Graz, s. d. 8°.

Lacroix A. — Les syénites néphéliniques de l'archipel de Los et leurs minéraux. (Extr. des « Nouvelles Archives du Muséum » 5ª ser., t. III). Paris, 1911. 8°.

Legendre R. et Guérin-Ganivet I. — Sur la faune des roches exposées au large de l'archipel des Glénans. (Extr. du « Bulletin du Muséum d'histoire naturelles » 1909). Paris, 1909. in fol.

Leyst E. — Die Variationen des Erdmagnetismus. Moscou, 1910. 8°.

Leyst E. — Ueber Erdmagnetisme Ablenkungsbeobachtungen. Moscou, 1910. 8°.

Longo B. — Su la pretesa esistenza del micropilo nel Ficus Carica L. (Estr. dagli « Annali di Botanica » vol. IX). Roma, 1911. 8°.

Maggi G. A. — Dinamica fisica. Lezioni sulle leggi generali del movimento dei corpi naturali. Con un appendice sul calcolo del movimento, il calcolo vettoriale e la cinematica. Pisa, 1912. 8°.

Meslin G. — Notice sur les travaux scientifiques de G. M. Montpellier, 1908. 8°.

Meslin G. — Sur la double réfraction circulaire du chlorate de sodium. (« Comtes Rendus », t. 152, 1911). Paris, 1911. fol.

Meslin G. — Sur le pouvoir dispersif des combinaisons de prismes. Application aux spectroscopes. (Extr. du « Journal de Physique » 1911). Tours, 1911. 8°.

Misuri A. — Sopra un nuovo Trionichide dell'arenaria miocenica del Bellunese. (Trionyx bellunensis Dal Piaz in sch.) Con due tavole. Perugia, 1911. 4°.

Mitteilungen der Beriberi - Studien - Kommission. Tokio, 1911. 8°.

Mori B. — Japan und seine Gesundheitspflege. Tokyo, 1911. 8°.

Nel XXV anno di insegnamento universitario del prof. D. Barduzzi. MDCCCLXXXVI-MCMXI. Livorno, 1911. 8°.

Ochitowitsch Al. — Beweis des grossen Fermatschen Satzes. Autorisierte Uebersetzung aus dem Russischen. Kazan, 1910. 8°.

Онитовичъ А. П. — Доказательство великой теоремы Ферната. Казань, 1910, 8°.

Palladino P. — Les composés chimiques dans l'espace. (Estr. da « Riv. di Fisica, Matematica e Scienze Natur. », XII, n. 141). Pavia, 1911. 8°.

Paoli G. — Monografia dei « Tarsonemidi » (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Paoli G. — Nuovi Laboulbeniomiceti parassiti di acari. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Pascal E. — L'uso e l'applicazione dell'integratore meccanico per le equazioni differenziali (con 4 tavole). (Estr. dal « Giornale di Matem », vol. XLIX). Napoli, 1911. 4°.

Pasqualucci P. — La Stenografia popolare, ossia scrittura celerissima universale imparata in poche ore senza maestro. V. ediz. Roma, 1911. 8°.

Passerini N. — La potatura dell'olivo come mezzo per rendere meno saltuaria la produttività. Roma, 1911. 8°.

Ranucci D. N. — Risoluzione dell'equazione $x^n - Ay^n = \pm 1$ con una nuova dimostrazione dell'ultimo teorema di Fermat. Roma, 1911. 8°.

Sanitaetsstatistik der Japanischen Armee mit besonderer Beruecksichtigung der Beriberi in derselben. Tokio. 1911. 8°.

Saracomenos D. — Treatise on the Oeco-

phora of Wheat. (Oecophora Temperatella). Cyprus, 1908. 8°.

Silva G. e Antoniazzi A. — Misura diretta di una influenza perturbatrice locale sulla longitudine geografica dell'Osservat. di Padova, determinata nell'anno 1875. (Estr. « Atti del R. Ist. Ven. di scienze, lett. e arti, t. LXX). Venezia, 1911. 8°.

Silvestri F. — Contributo alla conoscenza dei Machilidae dell'America Settentrionale. (Estr. dal « Boll. del Laborat. di Zoologia gen. e agraria di Portici » vol. V). Portici, 1911. 8°.

Silvestri F. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi e dei loro simbionti. II. Plusia Gamma (L). (Estr. dal « Bull. del Laborat. di Zoologia gener. e agraria di Portici » vol. V). Portici, 1911. 8°.

Silvestri F. — Nuovi generi e nuove specie di Campodeidae (Thysanura) dell'America settentrionale. (Estr. dal « Boll. del Lab. di Zool. gen. e agraria di Portici » vol. VI). Portici, 1911. 8°.

Stella Starrabba Fr. — Sull'esistenza di bocche eruttive a sud-est di Mompilieri, formatesi durante l'eruzione dell'Etna del 1669. (Estr. dagli « Atti dell'Accad. Gioenia » vol. IV). Catania, 1911. 4°.

Stella Starrabba F. — Sul rapporto esistente fra le precipitazioni atmosferiche annuali e l'attività dei vulcani Vesuvio ed Etna. (Estr. dai « Rendic. della R. Acc. d. Sc. fis. e matem. di Napoli » 1911). Napoli, 1911. 8°.

Stiattesi R. — Il preavvisatore sismico « Stiattesi ». (Estr. dalla « Riv. Tecnica d'elettricità », n. 1520). Torino, 1911. fol.

Taramelli T. — Di alcune questioni geologiche riguardanti il lago di Garda. (Estr. dagli « Atti del X Congr. Naz. di Idrologia, Climatol. e Terapia fisica » 1919). Salò, 1910. 8°.

Teodoro G. — La secrezione della cera nei maschi della Pulvinaria Camelicola Sign. (Estr. dal « Redia » vol. VII). Firenze, 1911. 8°.

Tommasina Th. — Sur un appareil d'aviation non renversable et effectuant automatiquement le vol plané en cas d'arrêt du moteur. (Estr. des « Archives des Sciences physiques et naturelles » t. XXXI). Genève, 1911. 8°.

Tosi A. et Bellini E. — Le compas azimutal Hertzien (Extr. de « La Lumière Électrique » 1911). Paris, 1911. 4°.

Vaccari L. — Catalogue raisonné des plantes vasculaires de la Vallée d'Aoste. Vol. Ier Thalamiflores et Calyciflores. Aoste, 1904-1911. 8°.

Venturi A. — Determinazioni complementari di gravità in Sicilia nel 1907. (Estr. dai « Rendic. della R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fis. » vol. XIX). Roma, 1910, 4°.

Zacharias J. — Elektrochemische Umformer. [Galvanische elemente]. Wien, 1911. 8°.

Zaharia Al. — Le blé roumain. Récoltes des années 1909-1908. (Institut de chimie. Laboratoire de chimie agricole). Bucarest, 1910. 8°.

Zahania Al. — Le blé roumain. Réponse a M. le prof. Th. Kosutány. Bucarest, 1911. 8°.